

**Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung
von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien
in Abhängigkeit
des Stromabnehmers, des Binders und der Verdichtung
sowie die Bewertung einer ionischen Flüssigkeit
als Elektrolyt**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR-INGENIEUR

genehmigte Dissertation

von

Sebastian Wennig

aus

Bad Salzungen

Referentin: Prof.'in Dr. rer. nat. Angelika Heinzel

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Christof Schulz

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 2015

*„Es kommt nicht darauf an, mit dem Kopf durch die Wand zu
rennen, sondern mit den Augen die Tür zu finden“.*

Werner von Siemens

Für meine Familie und meine Freundin

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) GmbH in Duisburg erstellt.

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Angelika Heinzl für die Bereitstellung des hochinteressanten Themengebietes, der Möglichkeit meine Doktorarbeit am ZBT anzufertigen sowie für die konstruktiven Ratschläge während der Bearbeitung. Für die freundliche Übernahme des Korreferates danke ich Herrn Prof. Christof Schulz.

Bei Herrn Dipl.-Ing. Bernd Oberschachtsiek, Leiter der Abteilung Wasserstoff und Batterien am ZBT, sowie bei Herrn Dr. Falko Mahlendorf möchte ich mich für die Diskussionsbereitschaft, für Korrekturvorschläge sowie für Hinweise hinsichtlich der Strukturierung der Arbeit bedanken.

Recht herzlich möchte ich mich für die zahlreichen REM-Aufnahmen und den damit verbundenen Diskussionen bei Herrn Dr. Günther Prinz bedanken. Für die Aufnahme von IR-Spektren und deren grundlegenden Interpretation möchte ich Frau Dr. Ulrike Langklotz vom Institut für Werkstoffwissenschaft der Technischen Universität Dresden danken. Außerdem bedanke ich mich für die Durchführung von Quecksilberporosimetriemessungen bei Herrn Marc Borbe vom Institut für Materialwissenschaften der Universität Duisburg-Essen, für die ICP-OES Analysen bei Herrn Daniel Kurz und Frau Dipl.-Ing. Birgit Mingers vom Max-Planck Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, für die Bereitstellung von *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid und deren physikalischen sowie chemischen Charakterisierung bei Frau Dipl.-Chem. Ines Mertens vom Lehrstuhl für chemische Reaktionstechnik der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg sowie für die Bereitstellung von zahlreichen Reinstwasserproben bei den Herren Dipl.-Ing. Wolfgang Molls und Ing. (grad.) Reimund Tilders vom Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik (ZHO) in Duisburg.

Zudem möchte ich mich bei meinen Kollegen des ZBT und des Lehrstuhles Energietechnik für die freundlich-konspirative Arbeitsatmosphäre und deren Unterstützung in den praktischen Arbeiten bedanken, insbesondere bei den Herren Dr. Georgi Topalov und Dipl.-Ing. (FH) Sascha Dobrowolny für fachliche Diskussionen sowie die stetige Hilfsbereitschaft im Labor, bei Frau Dipl.-Ing. (FH) Angela Schmidt für die Herstellung von den

kohlenstoffbeschichteten Stromabnehmern, bei Herrn Dipl.-Ing. (FH) Manuel Rudersdorf für das Laserschneiden von Elektroden, bei Frau Olha Panchenko für die Aufnahme der 3-D-Topologie der Stromabnehmer, bei den Herren Dr. Weibo Zhang und M. Sc. Franco Cappuccio für die Einweisung in die Bestimmung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels, bei Herrn M. Sc. Evren Firat für Konstruktionszeichnungen sowie bei den Mitarbeitern der Werkstatt für die zeitnahe Herstellung von Zubehörteilen für die verwendeten, elektrochemischen Testzellen.

Für die Bereitstellung von nanoskaligem LiFePO_4 sowie für die wissenschaftlichen Diskussionen bezüglich der Charakterisierung von LiFePO_4 danke ich den Mitarbeitern des Institutes für Verbrennung und Gasdynamik, insbesondere Herrn Dr. Hartmut Wiggers und Frau Dr. NoorAshrina Binti A. Hamid.

Für die permanente, moralische Unterstützung meiner Familie sowie für die tatkräftige Hilfestellung und des fortdauernden Verständnisses meiner Freundin Nienke Bitter möchte ich mich sehr herzlich bedanken.

Kurzfassung

Eine große Herausforderung des 21. Jahrhunderts stellt die Bereitstellung von Energie unter gleichzeitiger Reduzierung der globalen Schadstoffemissionen dar. Zur Realisierung dieses Ziels sind effiziente, kostengünstige sowie umweltfreundliche Energiespeichersysteme notwendig. Lithium-Ionen-Batterien sind hierbei aussichtsreiche Kandidaten für derartige Speichersysteme.

Neben der elektrochemisch aktiven Komponente wird das elektrochemische Verhalten von Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden durch elektrochemisch inaktive Materialien sowie durch die Elektrodenarchitektur beeinflusst. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hierbei mit der Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Lithium-Ionen-Batterie-Elektroden.

Als Anodenmaterial dient das sichere sowie hochleistungsfähige $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und als Kathodenmaterial fungiert das sichere, umweltfreundliche und kostengünstige LiFePO_4 . Ein guter elektrischer Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer ist notwendig, um einen schnellen Elektronentransfer zwischen diesen beiden Komponenten zu realisieren. Um diesen Transfer zu beeinflussen, wurde die Oberfläche von den metallischen Stromabnehmern chemisch modifiziert. Mit chemischen, elektrochemischen sowie strukturaufklärenden Analysemethoden werden die Wechselwirkungen zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse als Funktion des Stromabnehmers und des Bindersystems diskutiert. Ferner wurde die Mikrostruktur von Elektroden mittels Verdichtung gezielt modifiziert. Anhand von elektrochemischen Messungen werden Schlussfolgerungen über die ionische und elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Verdichtungsgrades gewonnen. Darüber hinaus wird der Einfluss der Primärpartikelgröße des LiFePO_4 auf die Elektrodenmikrostruktur sowie auf das elektrochemische Verhalten diskutiert.

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit stellt die Erhöhung der Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien dar. Üblicherweise werden in Lithium-Ionen-Batterien Elektrolyte auf der Basis organischer Carbonate eingesetzt. Solche Carbonate sind leicht entflammbar und weisen somit ein erhebliches Gefahrenpotential auf. Um diese Gefahrenquelle zu vermeiden wird die Funktionalität der schwer entflammbaren, ionischen Flüssigkeit *N*-Methoxyethyl-*N*-methyilmorpholinium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien bewertet.

Abstract

To ensure the energy demand and to reduce simultaneously the global pollution is one of the most important challenges within the 21st century. Low-cost, efficient as well as environmentally friendly energy storage media are essential to meet these requirements. Among these lithium-ion batteries represent one of the most promising candidates.

The electrochemistry of electrodes for lithium-ion batteries is influenced by the electrochemically active material, electrochemically inactive materials as well as by the electrode architecture. This work concerns with the structure-property relation of lithium-ion battery electrodes.

The safe and the high-power capable $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ serves as anode material and the safe, environmentally-friendly and low-cost LiFePO_4 acts as cathode material. A good electrical contact between the active mass and the current collector is crucial to realize a fast electron transfer between these two components. To influence this transfer the surface of the metallic current collectors was chemically modified. Depending on the different current collectors and on the binder system the interactions between the current collector and the active mass using chemical, electrochemical as well as optical analytical methods are investigated. Furthermore, the structure of the electrodes was intentionally modified by compressing. With the help of electrochemical measurements the ionic and the electrical conductivity of such electrodes as a function of the compression is discussed. In addition the impact of the primary particle size of LiFePO_4 on the structure and on the electrochemistry is shown.

Besides these investigations safety concerns of lithium-ion batteries are pointed out. Usually the electrolytes for lithium-ion batteries are based on organic carbonates. However, such electrolytes are easily flammable resulting in a significant hazard potential. To eliminate that source of danger the functionality of the flame resistant ionic liquid *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide is evaluated as an alternative electrolyte for lithium ion batteries.

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Funktionsprinzip / Allgemeine Grundlagen	4
1.2	Anoden.....	14
1.2.1	Graphit	15
1.2.2	Hochkapazitätsmaterialien.....	17
1.2.3	Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	19
1.3	Kathoden	20
1.3.1	Lithium-Metalloxide LiMO_2	22
1.3.2	Lithium-Metallphosphate LiMPO_4	24
1.4	Stromabnehmer	26
1.4.1	Elektrochemische Stabilität von Stromabnehmern.....	26
1.4.2	Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer	28
1.5	Die Elektrodenstruktur.....	29
1.5.1	Einfluss des Binders auf die Elektrodenstruktur	30
1.5.2	Einfluss der Verdichtung auf die Elektrodenstruktur	33
1.5.2.1	Abhängigkeit der Verdichtung vom Aktivmaterial	33
1.5.2.2	Abhängigkeit der Verdichtung vom Binder	35
1.6	Der Elektrolyt	35
1.6.1	Klassische Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien	36
1.6.2	Ionische Flüssigkeiten als alternative Elektrolyte	37
2.	MOTIVATION.....	40
3.	EXPERIMENTELLER TEIL	43
3.1	Elektrodenpräparation	43
3.1.1	Verwendete Materialien.....	43
3.1.2	Elektrodenherstellung	45
3.1.2.1	Vorbehandlung der Stromabnehmer.....	45
3.1.2.2	Beschichtungsprozess / Verdichtung.....	46
3.1.3	Elektrodenformulierungen.....	49

3.2	Zellbau.....	50
3.2.1	Verwendete Materialien	50
3.2.2	Aufbau der Zelle.....	51
3.3	Physikalische Charakterisierung.....	52
3.3.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	52
3.3.2	Bestimmung der Oberflächentopologie von Stromabnehmern	53
3.3.3	Quecksilberporosimetrie	54
3.3.4	Bewertung der Benetzung von Stromabnehmern und Elektroden	54
3.4	Elektrochemische Charakterisierung	57
3.4.1	Zyklovoltammetrie	57
3.4.2	Galvanostatisches Zyklisieren	59
3.5	Chemische Analyse	61
3.5.1	Karl-Fischer-Titration	61
3.5.2	ICP-OES	62
3.5.3	IR-Spektroskopie.....	64
4.	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	65
4.1	Analyse der Stromabnehmer	65
4.1.1	Physikalische Analyse	65
4.1.1.1	Morphologie der Stromabnehmer	65
4.1.1.2	Benetzbarkeit der Stromabnehmer.....	67
4.1.2	Chemische Analyse	70
4.1.2.1	Untersuchung von Binderlösungen mittels ICP-OES	70
4.1.2.2	Untersuchung von behandelten Aluminiumfolien per IR-Spektroskopie.....	72
4.1.3	Elektrochemische Untersuchung	75
4.2	Li₄Ti₅O₁₂-Elektroden	80
4.2.1	PVDF als Binder	80
4.2.1.1	Einfluss des Stromabnehmers.....	80
4.2.1.2	Einfluss der Verdichtung	88
4.2.2	Na-CMC als Binder	93
4.2.2.1	Einfluss des Stromabnehmers.....	93
4.2.2.2	Einfluss der Verdichtung	96

4.2.3	PAA als Binder	99
4.2.3.1	Einfluss des Stromabnehmers.....	99
4.2.3.2	Einfluss des Lösungsmittels	101
4.2.3.3	Einfluss der Verdichtung.....	103
4.2.4	Vergleich der Bindersysteme.....	105
4.3	LiFePO₄-Elektroden.....	110
4.3.1	Einfluss des Binders	110
4.3.1.1	PVDF als Binder.....	110
4.3.1.2	PAA als Binder.....	115
4.3.1.3	Na-CMC als Binder	120
4.3.1.4	Vergleich der Bindersysteme.....	123
4.3.2	Einfluss der Primärpartikelgröße	126
4.3.3	Einfluss des Wassergehaltes und des Ladeschlusspotentials.....	130
4.4	Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt.....	134
4.4.1	Bestimmung von physikochemischen Kenndaten	134
4.4.2	Bewertung der Benetzung von Elektroden sowie dem Separator mit unterschiedlichen Elektrolyten.....	136
4.4.3	Verwendung als Elektrolyt in Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ -Halbzellen	137
4.4.4	Verwendung als Elektrolyt in LiFePO ₄ -Halbzellen	142
5.	ZUSAMMENFASSUNG.....	145
6.	AUSBLICK	149
7.	LITERATURVERZEICHNIS	150
8.	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	161
9.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS	163
10.	TABELLENVERZEICHNIS	169
11.	VERÖFFENTLICHUNGEN UND WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE.....	171
11.1	Veröffentlichungen.....	171
11.2	Vorträge	171
11.3	Poster	171
11.4	Sonstige wissenschaftliche Beiträge	172
12.	LEBENS LAUF	173

1. Einleitung

Der Energiebedarf stieg infolge stetig steigender Bedürfnisse der Menschen innerhalb der letzten 200 Jahre drastisch an, wobei neben dem erheblichen Verbrauch an Ressourcen auch der CO₂-Ausstoß signifikant erhöht wurde. Die Abbildung 1-1 zeigt den globalen CO₂-Ausstoß im Vergleich mit dem von Deutschland zwischen 1792 und 2010.

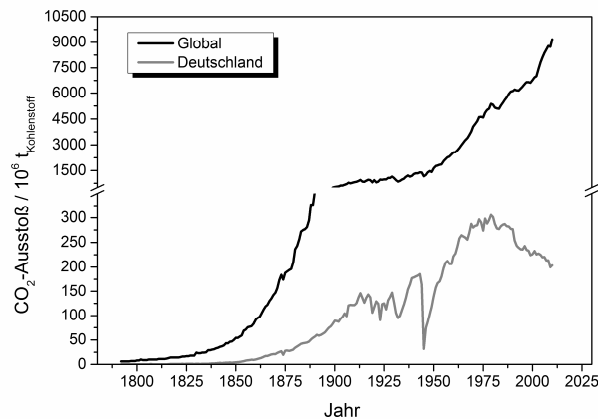


Abbildung 1-1: Vergleich des globalen CO₂-Ausstoßes mit dem von Deutschland zwischen 1792 und 2010^[1]

Während der globale CO₂-Ausstoß über die Jahre stetig anstieg, konnte der von Deutschland ab dem Jahre 1980 kontinuierlich reduziert werden. Die Entwicklung des CO₂-Ausstoßes in Deutschland stellt zeitgleich das Spiegelbild der globalen, energiepolitischen Herausforderung des 21. Jahrhunderts dar: Gewährleistung der Energieversorgung trotz Knappheit an fossilen Brennstoffen unter gleichzeitiger Reduzierung des Schadstoffausstoßes. Nun stellt sich zwangsläufig die Frage auf welche Art und Weise sowohl ressourcenschonend als auch umweltfreundlich die Energieversorgung realisiert werden kann.

Kraftwerke auf der Basis fossiler Brennstoffe (z. B. Ölkraftwerke, Gaskraftwerke oder Kohlekraftwerke) können durch Energiewandler, basierend auf regenerativen und sauberen Energieträgern, substituiert werden. Hierfür kommen insbesondere Wind-, Solar-, oder Gezeitenkraftwerke in Frage. Der Nachteil dieser Alternativen besteht in der natürlich saisonalen oder periodischen Abhängigkeit hinsichtlich der Energieerzeugung, die primär nicht an den Energiebedarf gekoppelt ist. In Abbildung 1-2 ist die Abhängigkeit der erreichten Leistung von der Tageszeit eines Windkraftwerkes in Kanada dargestellt. Die höchste Leis-

tung wird zwischen 0 und 8 Uhr generiert. In den Spitzenzeiten des Energiebedarfs (zwischen 8 und 22 Uhr) fällt die per Windkraft erzielte Leistung merkbar ab.



Abbildung 1-2: Fluktuation der verfügbaren Leistung eines Windkraftwerkes^[2]

Um die Energieerzeugung dem Bedarf anzupassen muss die gewonnene elektrische Energie effizient zwischengespeichert werden^[3, 4]. Im automobilen Sektor können Fahrzeuge mit einem konventionellen Verbrennungsmotor durch Elektrofahrzeuge ersetzt werden. Neben reinen Elektro- werden auch Hybridfahrzeuge (Kopplung mehrerer Antriebe) verwendet^[5].

Um eine effiziente Energiepufferung von Wind-, Solar-, oder Gezeitenkraftwerke zu erzielen oder einen Elektromotor anzutreiben, sind Energiespeicher oder -wandler unabdingbar. Abbildung 1-3 stellt eine Auswahl von relevanten Speicher- bzw. Wandlermedien für die oben genannten Applikationen dar. Kondensatoren (Double-Layer Capacitors, Supercapacitors und Aluminum Electrolytic Capacitors) können zwar innerhalb kurzer Zeit eine hohe Leistung aufnehmen bzw. abgeben, aber die Energiedichte ist sehr gering. Außerdem sind Superkondensatoren sehr teuer (Preis pro kWh: \$ 20.000^[6]). Bleisäure- (Lead-Acid Battery) und Nickel-Cadmium-Batterien (NiCd Battery) haben weder eine hervorragende Leistungs- noch Energiedichte. Ferner kann eine Bleisäurebatterie keine hohen Ströme aufnehmen oder abgeben. Dadurch kann bei Auftreten von Lastspitzen die generierte Energie nicht schnell genügend aufgenommen werden, resultierend in einem Energieverlust^[2]. Ein weiterer Nachteil der Bleisäure-Batterie ist die geringe Zyklenstabilität. Die Nickel-Cadmium-Batterie weist im Vergleich zu der Bleisäure-Batterie zwar eine weitaus höhere Zyklenbeständigkeit auf, aber durch die hohen Materialkosten (Preis pro kWh: \$ 400 - 2400^[6], die

Kosten für Bleisäure-Batterien betragen \$ 50 - 100 pro kWh^[6]) und einer höheren Selbstentladungsrate ist die Art des Energiespeichers ebenso wie die Bleisäure Batterie suboptimal^[6, 7].

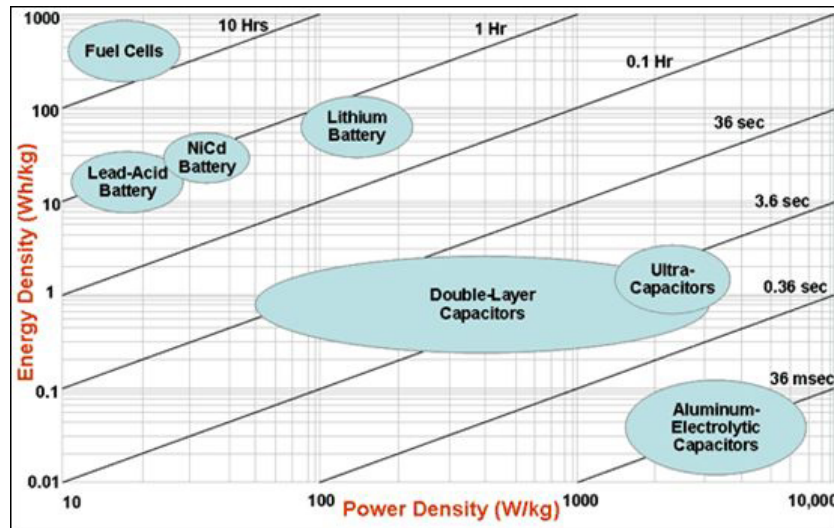


Abbildung 1-3: Die Ragone-Auftragung zeigt den Zusammenhang zwischen der Energie- (Energy Density) und der Leistungsdichte (Power Density) verschiedener Energiespeicher und -wandler. In der dargestellten Zeit werden die entsprechenden Systeme entladen^[8].

Brennstoffzellensysteme haben zwar eine hohe Energie-, aber bei einer großen Speicherkapazität eine geringe Leistungsdichte. Für die Energiespeicherung ist eine Kopplung mit einem Elektrolyseur und einem Wasserstoffspeicher notwendig, um die gewonnene elektrische Energie in chemische Energie in Form von Wasserstoff zu speichern, resultierend in einem geringen Gesamtwirkungsgrad von 30 %^[9].

Aufgrund der hohen gravimetrischen sowie volumetrischen Energie- und Leistungsdichte ist die Lithium-Ionen-Batterie ein aussichtsreicher Kandidat, um den Anforderungen an Energiespeicher für stationäre Anwendungen sowie für die Elektromobilität gerecht zu werden. Außerdem weist die Lithium-Ionen-Batterie eine hohe Zyklenbeständigkeit, einen hohen Wirkungsgrad sowie eine geringe Selbstentladung auf^[7, 10]. Somit ist die Lithium-Ionen-Batterie für den Einsatz in an Bedeutung stetig zunehmenden, portablen Anwendungen (Mobiltelefone, Notebooks, Werkzeuge) prädestiniert. Allerdings sollten derartige Energiespeicher für die Etablierung dieser Technologie in einem breiten Anwendungsspektrum umweltfreundlich in der Herstellung, kostengünstig sowie sicher sein.

Die Lithium-Ionen-Batterie lässt sich im Vergleich zu anderen Speichertechnologien flexibel aus verschiedenen Materialkomponenten zusammenstellen, d. h. es existiert ein breites Spektrum an Elektroden-, Elektrolyt- und Separatormaterialien. Die Sicherheit einer Lithium-Ionen-Batterie ist einerseits eine Funktion der Stabilität von Elektrodenmaterialien und deren Grenzflächen und andererseits hängt sie von der Natur des Elektrolyten sowie des Separators ab. Die Kosten sind eng mit der Materialauswahl verknüpft^[11 - 13].

Die Herausforderung der Forschung an Lithium-Ionen-Batterien besteht darin, neben der Verbesserung der Energie- und Leistungsdichte, eine deutliche Kostensenkung (aktueller Preis: \$ 500 - 700 pro kWh; Ziel für das Jahr 2020: weniger als \$ 200 pro kWh)^[14], eine Erhöhung der Sicherheit sowie eine umweltfreundliche Herstellung zu realisieren.

1.1 Funktionsprinzip / Allgemeine Grundlagen

In Abbildung 1-4 ist die prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie am Beispiel des Entladeprozesses dargestellt.

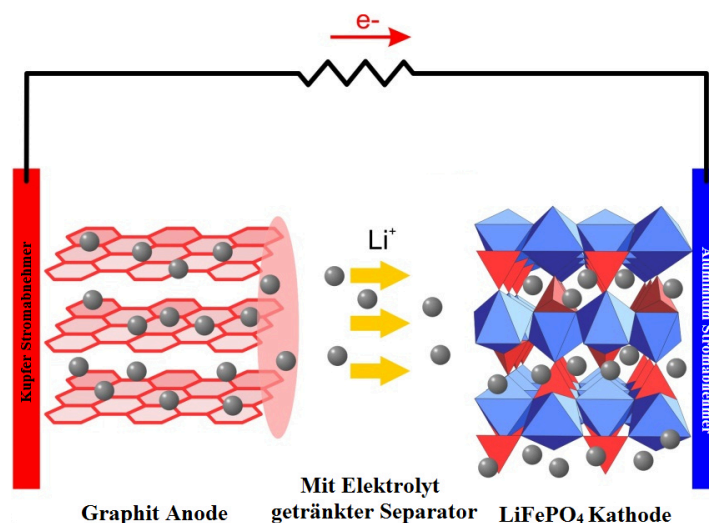


Abbildung 1-4: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie am Beispiel des Entladeprozesses^[15]

Grundsätzlich besteht eine Lithium-Ionen-Batterie aus einer Anode (hier: Graphit), einer Kathode (hier Lithiumeisenphosphat $LiFePO_4$), einem Separator und einem Elektrolyten. Der Transport der Lithium-Ionen (Li^+) erfolgt durch einen elektrisch isolierenden, mikroporösen, für Li^+ permeablen und mit einem Elektrolyten getränkten Separator. Der Separator wird für die physikalische Trennung der Elektroden zur Vermeidung eines elektrischen

Kurzschlusses benötigt. Hierbei kommen extrudierte Folien aus Polyolefinen (z. B. Polyethylen, Polypropylen, etc.), mit einer Keramik beschichteten Polyolefinfolien oder Vliese zum Einsatz^[16]. Der Elektrolyt besteht aus einem organischen Lösungsmittel und einem lithiumhaltigen Leitsalz zur Gewährleistung des Li^+ -Transportes zwischen den Elektroden. Die Elektronen (e^-) werden über den Stromabnehmer abgeleitet und über den äußeren Stromkreis transportiert.

Das generelle Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie beruht auf dem Austausch von Li^+ und Elektronen zwischen der Anode und der Kathode. In dem hier gezeigten Beispiel wird der Austausch der Li^+ speziell als Interkalations- bzw. Deinterkalationsprozess bezeichnet. Hierbei werden Li^+ aus einer Wirtsmatrix der einen Elektrode ausgelagert, über den Elektrolyten transportiert und abschließend in die Wirtsstruktur der anderen Elektrode eingelagert. Im ungeladenen Zustand ist hierbei die Kathode (positive Elektrode) lithiumreich und die Anode (negative Elektrode) lithiumarm.

Werden nun beide Elektroden über einen Elektrolyten im stromlosen Zustand miteinander verbunden, so wird eine Spannung zwischen beiden Elektroden gemessen. An dieser Stelle wird das Zustandekommen der gemessenen Spannung näher erläutert. Der Elektrolyt und die Elektroden enthalten Li^+ , wobei der Anteil der Li^+ in der Anode im ungeladenen Zustand äußerst gering ist. Werden nun die Elektroden über den Elektrolyten miteinander verbunden, werden sich die chemischen Potentiale der Li^+ μ_{Li^+} aller Li^+ -enthaltenen Komponenten angleichen. Unter dem chemischen Potential μ wird allgemein die molare freie Reaktionsenthalpie eines Stoffes verstanden^[17]:

$$\mu_{\text{Li}^+} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\text{Li}^+}} \right)_{p,T} \quad \text{Gleichung 1-1}$$

G ist die freie Enthalpie und ist eine Funktion des Drucks p und der Temperatur T . Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur eines chemischen Systems kann G sich durch die Variation der Zusammensetzung ändern, z. B. durch eine chemische Reaktion. Die Molmenge wird hierbei durch das Formelzeichen n ausgedrückt. Wird nun das oben genannte System betrachtet, so wird das chemische Potential μ_{Li^+} in der Mischphase als Zunahme der Fähigkeit nutzbare Arbeit zu leisten beschrieben, wenn einer Mischphase eine differentielle Menge an Li^+ hinzugefügt und auf 1 mol umgerechnet wird. Außerdem

entspricht das chemische Potential der Li^+ μ_{Li^+} in einer Mischphase (Elektrode oder Elektrolyt), welche die Temperatur T und den Druck p aufzeigt, dem chemischen Potential von Li^+ $\mu_{\text{Li}^+}^*$ in der reinen Phase Lithiummetall (Elektrode) oder einer Li^+ -Lösung mit der Aktivität $a_{\text{Li}^+} = 1$ (Elektrolyt) unter demselben Druck p und der gleichen Temperatur T addiert mit $RT \ln a_{\text{Li}^+}$:

$$\mu_{\text{Li}^+} = \mu_{\text{Li}^+}^* + RT \ln a_{\text{Li}^+} \quad \text{Gleichung 1-2}$$

R ist die universelle Gaskonstante, die Aktivität a_{Li^+} stellt die tatsächlich wirksame Konzentration der Li^+ dar und ist definiert durch:

$$a_{\text{Li}^+} = f_{\text{Li}^+} c_{\text{Li}^+} \quad \text{Gleichung 1-3}$$

Die Konzentration der Li^+ c_{Li^+} wird somit durch den Aktivitätskoeffizienten f_{Li^+} korrigiert.

Die Mischphasen Anode und Elektrolyt sowie Kathode und Elektrolyt stehen nun in einem direkten Kontakt miteinander und es bildet sich dann ein chemisches Gleichgewicht zwischen den jeweiligen Phasen aus, wenn die chemischen Potentiale μ_{Li^+} der jeweiligen Elektroden mit denen des Elektrolyten gleich sind:

$$\mu_{\text{Li}^+}(\text{Kathode}) = \mu_{\text{Li}^+}(\text{Elektrolyt}) \quad \text{Gleichung 1-4}$$

$$\mu_{\text{Li}^+}(\text{Anode}) = \mu_{\text{Li}^+}(\text{Elektrolyt}) \quad \text{Gleichung 1-5}$$

Im Augenblick des Kontaktes des mit Elektrolyt getränkten Separators mit den jeweiligen Elektroden ist diese Prämisse jedoch nicht erfüllt. Einerseits müssen alle Bereiche der Elektroden sowie des Separators mit Elektrolyt benetzt sein, um den ionischen Kontakt herzustellen. Andererseits muss der elektrische Kontakt innerhalb der Elektrode gewährleistet sein. Hierbei nimmt die Benetzung der Elektroden normalerweise etwas Zeit in Anspruch. Der elektrische Kontakt innerhalb der Elektrode sowie zum Stromabnehmer hängt maßgeblich von der Elektrodenstruktur ab (siehe Kapitel 1.5). Die Bereiche, die entweder elektrisch oder ionisch nicht angebunden sind, tragen nicht zum chemischen Potential der jeweiligen Komponenten bei. Während des Einstellens des chemischen Gleichgewichts finden in Abhängigkeit der energetischen Verhältnisse Ausgleichsreaktionen der elektrochemisch angebundenen Bereiche statt, d. h. entweder Li^+ -Migration aus oder in den Elek-

trolyten mit den daraus resultierenden Li^+ -Elektrodenein- oder -auslagerungsreaktionen in oder aus der Wirtsstruktur. Diese Reaktionen können jedoch nicht bis zum Erreichen des Gleichgewichts ablaufen, weil sich im Anlauf der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen Kathode / Elektrolyt und Anode / Elektrolyt eine elektrische Potentialdifferenz ausbildet. Ist das chemische Potential μ_{Li^+} einer Elektrode größer als das des Elektrolyten, wandern Li^+ in den Elektrolyten und laden die Elektrolytgrenzschicht positiv auf. Die zurückbleibenden, überschüssigen Elektronen bewirken indes eine negative Aufladung der Elektrode. Eine Ladungsverschiebung mit umgekehrtem Vorzeichen wird erhalten, wenn das chemische Potential μ_{Li^+} des Elektrolyten größer ist als das einer Elektrode. Durch die beschriebenen Ladungsverschiebungen bildet sich eine elektrolytische Doppelschicht aus, die eine weitere Migration der Li^+ bei einer bestimmten Aufladung der Elektrode oder des Elektrolyten gegenüber der korrespondierenden Phase durch elektrostatische Rückhaltekräfte verhindert. Das impliziert eine Erweiterung der Gleichgewichtsbedingung von Gleichung 1-4 bzw. Gleichung 1-5 um die zwischen Elektrode und Elektrolyt aufgebaute Potentialdifferenz. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf die Grenzfläche zwischen Kathode (K) und Elektrolyt (E), für die Grenzfläche Anode (A) / Elektrolyt (E) besitzt eine analoge Betrachtung Gültigkeit.

Werden 1 mol Li^+ in das Innere einer auf dem Potential φ befindlichen Mischphase gebracht, so muss zusätzlich zum chemischen Potential μ_{Li^+} noch die elektrische Arbeit $z_{\text{Li}^+}F\varphi$ aufgebracht oder frei werden (je nach Vorzeichen von z_{Li^+} und φ):

$$[\mu_{\text{Li}^+}(\text{K}) + z_{\text{Li}^+}F\varphi(\text{K})] - [\mu_{\text{Li}^+}(\text{E}) + z_{\text{Li}^+}F\varphi(\text{E})] = 0 \quad \text{Gleichung 1-6}$$

Dabei ist F die Faraday-Konstante, z_{Li^+} ist die Ionenwertigkeit des betrachteten Teilchens (hier: $z_{\text{Li}^+} = 1$), und $\varphi(\text{K})$ sowie $\varphi(\text{E})$ sind die elektrischen Potentiale im Inneren der Kathode bzw. des Elektrolyten (so genannte Galvanipotentiale). Generell wird der Ausdruck $\mu_{\text{Li}^+} + z_{\text{Li}^+}F\varphi$ als elektrochemisches (ec) Potential $\mu_{\text{ec},\text{Li}^+}$ der Li^+ bezeichnet:

$$\mu_{\text{ec},\text{Li}^+} = \mu_{\text{Li}^+} + z_{\text{Li}^+}F\varphi = \mu_{\text{Li}^+}^* + RT\ln a_{\text{Li}^+} + z_{\text{Li}^+}F\varphi \quad \text{Gleichung 1-7}$$

Nach einer gewissen Zeit wird ein dynamisches Gleichgewicht ausgebildet, d. h. die Migration von Li^+ aus der Kathode in den Elektrolyten und die Li^+ -Diffusion aus dem Elektrolyten in die Kathode läuft gleich schnell ab. An diesem Punkt sind die elektrochemisch-

en Potentiale der Kathode und des Elektrolyten gleich groß, d. h. der Materieaustausch zwischen den beiden Phasen ist konstant^[18, 19]:

$$0 = \mu_{Li^+}^*(K) + RT \ln a_{Li^+}(K) + z_{Li^+} F \varphi(K) - [\mu_{Li^+}^*(E) + RT \ln a_{Li^+}(E) + z_{Li^+} F \varphi(E)] \quad \text{Gleichung 1-8}$$

Aus Gleichung 1-8 lässt sich die Gleichgewichts-Galvanispannung $\Delta\varphi^0(KE)$ aus der Differenz der Galvanipotentiale von der Kathode $\varphi(K)$ und von dem Elektrolyten $\varphi(E)$ ermitteln:

$$\Delta\varphi^0(KE) = \varphi(K) - \varphi(E) = \frac{\mu_{Li^+}^*(E) - \mu_{Li^+}^*(K)}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Li^+}(E)}{a_{Li^+}(K)} \quad \text{Gleichung 1-9}$$

Der Betrag der Differenz der Galvanipotentiale beider Elektroden $|\Delta\varphi^0(KE) - \Delta\varphi^0(AE)|$ ist die gemessene Spannung im stromlosen Zustand, die sogenannte Leerlaufspannung $\Delta\varepsilon_0$. Liegt das System im vollständig geladenen Zustand vor, spricht man bei der gemessenen Leerlaufspannung von der elektromotorischen Kraft.

Wird die freie Reaktionsenthalpie ΔG mit der Leerlaufspannung $\Delta\varepsilon_0$ verknüpft, erhält man die maximal erzielbare, elektrische Energie eines elektrochemischen Systems^[20]:

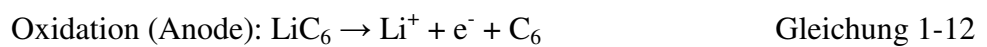
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta\varepsilon_0 \quad \text{Gleichung 1-10}$$

Hierbei ist n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro mol der ausgetauschten Reaktanten und F die Faraday-Konstante. Die freie Reaktionsenthalpie bei einer gegebenen Temperatur T und gegebenen Druck p ist definiert durch:

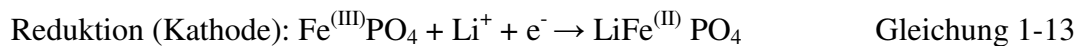
$$\Delta G_{p,T} = \Delta H_{p,T} - T \Delta S_{p,T} \quad \text{Gleichung 1-11}$$

$\Delta H_{p,T}$ ist die Änderung der Reaktionsenthalpie, T ist die Temperatur und $\Delta S_{p,T}$ stellt die Änderung der Entropie dar. Ist $\Delta G > 0$ spricht man von einer endergonischen Reaktion, d. h. der Reaktion muss Energie zugeführt werden und läuft nicht freiwillig ab. Bei einer freiwillig ablaufenden Reaktion wird Energie frei und ΔG ist kleiner als 0. In diesem Fall liegt ein exergonischer Prozess vor. Die Lithium-Ionen-Batterie ist wiederaufladbar, d. h. die elektrochemisch ablaufenden Prozesse sind umkehrbar. Der Entladeprozess läuft hierbei freiwillig ab, d. h. $\Delta G < 0$. Dem System muss Energie zugeführt werden ($\Delta G > 0$), um es zu laden.

Wird nun ein Strom zwischen Anode und Kathode angelegt, laufen elektrochemische Prozesse ab. Im Folgenden werden anhand der Abbildung 1-4 die ablaufenden Reaktionen am Beispiel des Entladevorganges näher erläutert, d. h. es liegt eine lithiumreiche, negative Elektrode (Graphit) und eine lithiumarme, positive Elektrode (Eisen(III)phosphat $\text{Fe}^{(\text{III})}_x\text{PO}_4$) vor. Laut IUPAC-Nomenklatur findet an der Anode stets der Oxidations- und an der Kathode der Reduktionsvorgang statt. Da die Lithium-Ionen-Batterie wiederaufladbar ist und somit Anode und Kathode bestimmungsgemäß wechseln, hat man sich darauf geeinigt, die Elektroden nach dem Entladeprozess zu bezeichnen. Folglich wird die negative Elektrode als Anode und die positive Elektrode als Kathode bezeichnet.



Während der Oxidation werden die Li^+ aus der Graphitstruktur ausgelagert (siehe Kapitel 1.2.1) und anschließend über den Elektrolyten zur Kathode transportiert. Die Elektronen wandern über den äußeren Stromkreis zur Kathode. Die von der Anode freigesetzten Elektronen und über den Elektrolyt transportierten Li^+ werden von der Kathode aufgenommen. Dabei wird $\text{Fe}^{(\text{III})}$ zu $\text{Fe}^{(\text{II})}$ gemäß Gleichung 1-13 reduziert und Li^+ in die Wirtsstruktur eingelagert:



Beim Ladeprozess wird durch die Zufuhr von Energie sowohl die Gleichung 1-12 als auch die Gleichung 1-13 umgekehrt.

Der von Gleichung 1-12 und Gleichung 1-13 erzielte Stoffumsatz wird durch das Gesetz von Faraday quantitativ erfasst:

$$\frac{I \cdot t}{m} = \frac{n \cdot F}{M} \quad \text{Gleichung 1-14}$$

Hierbei ist I der angelegte Strom, t die Zeit, m die Masse an elektrochemisch aktivem Material, n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante und M die molare Masse des elektrochemisch aktiven Materials.

Der Term rechtsseitig der Gleichung 1-14 wird als die theoretische Kapazität C_{theo} (ausgetauschte Ladungsmenge pro Masse des elektrochemisch aktiven Materials) von Batteriematerialien bezeichnet:

$$C_{theo} = \frac{n \cdot F}{M} \quad \text{Gleichung 1-15}$$

Am Beispiel von Graphit ist die Ermittlung der theoretischen Kapazität C_{theo} dargestellt:

$$C_{theo} = \frac{1 \cdot 26798,71 \text{ mAh} \cdot \text{mol}^{-1}}{72,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 371,86 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \quad \text{Gleichung 1-16}$$

Die Anzahl n der ausgetauschten Elektroden beträgt laut Gleichung 1-12 eins und die Molmasse von C_6 beträgt $72,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. C_{theo} ist demnach ein Maß für die Speicherfähigkeit von Lithium und den korrespondierenden Elektronen in einem elektrochemisch aktiven Material.

Auf dem Gebiet der Batterieforschung wird der angelegte Strom mit der so genannten C-Rate korreliert:

$$C\text{-Rate} = \frac{1}{t} \quad \text{Gleichung 1-17}$$

Die C-Rate ist umgekehrt proportional zu der Zeit t , wobei sich die Zeit auf die Dauer des Lade- oder Entladevorganges in der Einheit Stunden bezieht. Wird beispielsweise für den Entladevorgang eine Zeit von 10 Stunden benötigt, beträgt die C-Rate $C/10$. Durch die Verkürzung der Entladezeit auf 30 Minuten wird eine C-Rate von $2 C$ erhalten. Laut Gleichung 1-14 und Gleichung 1-17 impliziert eine Erhöhung der C-Rate eine proportionale Anhebung des angelegten Stromes.

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung einer Lithium-Ionen-Batterie stellt die Energiedichte dar. Die maximal erzielbare, elektrische Energie eines elektrochemischen Systems ist durch Gleichung 1-10 gegeben. Aus einer hohen Leerlaufspannung $\Delta\epsilon_0$ sowie einer hohen theoretischen Kapazität C_{theo} eines elektrochemisch aktiven Materials resultiert ein hoher Energieinhalt. Die Differenz der Galvanipotentiale $\Delta\phi^0(\text{KE}) - \Delta\phi^0(\text{AE})$ sollte demnach möglichst groß sein.

Bei Stromfluss treten allerdings verschiedene Verluste der Leerlaufspannung auf. Abbildung 1-5 zeigt eine typische Entladekurve einer Lithium-Ionen-Batterie, wobei die auftretenden Verluste (Überspannungen) in Abhängigkeit der Entladezeit dargestellt sind.

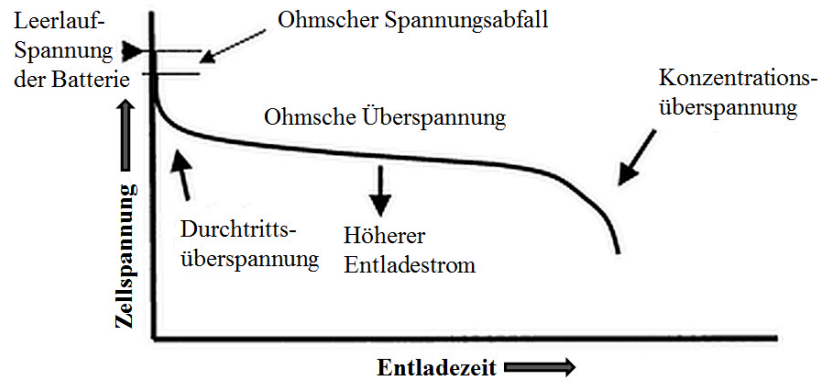


Abbildung 1-5: Typische Entladekurve einer Lithium-Ionen-Batterie mit den auftretenden Überspannungen^[20]

Generell treten drei verschiedene Formen der Überspannung auf:

- i. die ohmsche Überspannung η_{Ohm}
- ii. die Durchtrittsüberspannung $\eta_{Durchtritt}$
- iii. die Konzentrationsüberspannung $\eta_{Konzentration}$

Die ohmsche Überspannung wird durch den Widerstand der Zuleitungen, des Elektrolyten, der Stromabnehmer, der Elektroden oder eines Oberflächenfilms der Elektroden hervorgerufen. Daraus resultiert ein Spannungsverlust gemäß dem ohmschen Gesetz:

$$\eta_{Ohm} = I \cdot R \quad \text{Gleichung 1-18}$$

Hierbei ist R der ohmsche Widerstand und I der angelegte Strom.

Die Durchtrittsüberspannung wird durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts durch die Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt verursacht. Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt von der an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, von den Verhältnissen im Elektrolyten und von den Eigenschaften der Elektroden ab. Wie bereits beschrieben, bildet sich an der Phasengrenze eine elektrolytische Doppelschicht aus, die den Ladungsdurchtritt durch eine aufgebaute Ladungspolarisation hemmt und somit einen Potentialab-

fall hervorruft. Der Verlauf der Durchtrittsüberspannung wird durch die Butler-Volmer-Gleichung wiedergegeben^[20]:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha n F \eta_{\text{Durchtritt}}}{RT} \right) - \exp \left(- \frac{(1 - \alpha) n F \eta_{\text{Durchtritt}}}{RT} \right) \right] \quad \text{Gleichung 1-19}$$

Hierbei ist i bzw. i_0 die Austauschstromdichte (Strom pro Elektrodenfläche), α der Durchtrittsfaktor, n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen F die Faraday-Konstante, $\eta_{\text{Durchtritt}}$ die Durchtrittsüberspannung, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Der Durchtrittsfaktor α ist der Anteil an der Überspannung, der zu einer Änderung der Reaktionsrate für den Ladungsdurchtritt führt^[20].

Ein Konzentrationsunterschied der reaktiven Spezies entlang der Grenzfläche Elektrode / Elektrolyt führt zu einer Konzentrationsüberspannung. Wird z. B. die elektrochemisch aktive Komponente schneller an der Elektrodenoberfläche verbraucht als sie vom Elektrolyten nachgeliefert werden kann, sinkt die Konzentration der reaktiven Spezies an der Oberfläche der Elektrode^[19, 20]. Somit wird der Fortgang der elektrochemischen Reaktion behindert. Die Konzentrationsüberspannung wird mit der Nernst-Gleichung mathematisch beschrieben^[20]:

$$\eta_{\text{Konzentration}} = \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{\text{Li}^+}(E)}{a_{\text{Li}^+}(A_0)} \quad \text{Gleichung 1-20}$$

R ist die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, n die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante, $a_{\text{Li}^+}(A_0)$ die Aktivität von Li^+ an der Elektrodenoberfläche und $a_{\text{Li}^+}(E)$ die Aktivität von Li^+ im Elektrolyten.

Generell nimmt die Überspannung mit steigendem Strom zu (siehe Abbildung 1-5). Aufgrund der komplexen elektrochemischen Reaktionen können sich die jeweiligen Überspannungen in Abhängigkeit des angelegten Stromes jedoch auch überlagern.

Die resultierende Zellspannung im Betrieb $\Delta \varepsilon_{\text{Zell}}$ wird nun wie folgt definiert:

$$\Delta \varepsilon_{\text{Zell}} = \Delta \varepsilon_0 - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{Durchtritt}} - \eta_{\text{Konzentration}} \quad \text{Gleichung 1-21}$$

Aus der Gleichung 1-10, Gleichung 1-15 sowie Gleichung 1-21 ergibt sich nun die tatsächlich erzielbare, spezifische Energiedichte für den Entladevorgang ($\Delta G < 0$) einer Lithium-Ionen-Batterie ED_{Li} zu:

$$ED_{Li} = \Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta \varepsilon_{Zell} = -C_{theo} \cdot \Delta \varepsilon_{Zell} \quad \text{Gleichung 1-22}$$

Laut Abbildung 1-6 ist die Zellspannung an jedem Punkt der Entladekurve verschieden. Um die durchschnittliche Zellspannung zu erhalten, werden die einzelnen Werte für $\Delta \varepsilon_{Zell}$ über die Zeit gemittelt. In den weiteren Darlegungen der Arbeit wird die gemessene Energiedichte für den Entladevorgang mit einem positiven Vorzeichen versehen.

Zur Charakterisierung einer Lithium-Ionen-Batterie wird ferner die Leistung P_{Li} benutzt:

$$P_{Li} = P_{el} = \Delta \varepsilon_{Zell} \cdot I \quad \text{Gleichung 1-23}$$

Dabei entspricht die Leistung einer Lithium-Ionen-Batterie der elektrischen Leistung P_{el} , dem Produkt aus der Zellspannung $\Delta \varepsilon_{Zell}$ und dem Strom I . Erreicht eine Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode eine hohe Leistung und eine hohe Energiedichte so ist diese Elektrode besonders hochleistungsfähig.

Das in Abbildung 1-4 dargestellte Funktionsprinzip bezieht sich ausschließlich darauf, dass eine Elektrode aus einem elektrochemisch aktiven Material und einem Stromabnehmer besteht. Allerdings beinhaltet eine Elektrode für eine Lithium-Ionen-Batterien noch weitere Komponenten. Mindestens ein Leitfähigkeitsadditiv wird zugesetzt, um den elektrischen Kontakt innerhalb der Aktivmasse zu verbessern. Ein Binder wird hinzugefügt, um eine ausreichende Haftfestigkeit in der Schicht sowie zum Stromabnehmer zu gewährleisten. Um die jeweiligen Feststoffkomponenten auf den Stromabnehmer zu applizieren, wird ein Prozesslösungsmittel verwendet. Die einzelnen Bestandteile bzw. deren Verarbeitung haben einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der Elektrode und werden in den sich anschließenden Unterkapiteln vorgestellt.

1.2 Anoden

Die Anforderungen an die elektrochemisch aktiven Materialien für eine Lithium-Ionen-Batterie sind für Anoden und Kathoden sehr ähnlich:

- i. Realisierung von elektrochemisch reversiblen Reaktionen
- ii. hohe theoretische Kapazität
- iii. geringer Potentialunterschied gegenüber Lithium-Metall (Anode)
- iv. hohes Potential gegenüber Lithium-Metall (Kathode)
- v. aus ii, iii bzw. iv resultierend: eine hohe Energiedichte
- vi. elektrochemische Stabilität im Elektrolyten
- vii. hohe elektrische und ionische Leitfähigkeit zur Realisierung einer hohen Leistung
- viii. kostengünstige und umweltfreundliche Synthese

Das elektronegativste Element mit einem Standardpotential von $-3,04\text{ V}$ gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) ist Lithiummetall. Die theoretische Kapazität beträgt $3860\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Aufgrund dieser Kenndaten würde sich Lithiummetall hervorragend als Anodenmaterial für die Lithium-Ionen-Batterie eignen. Infolge des sehr geringen Standardpotentials ist Lithium allerdings dazu bestrebt, Elektronen abzugeben. Das heißt, Lithiummetall ist ein starkes Reduktionsmittel und äußerst reaktiv. Wird nun ein Kurzschluss verursacht, steigt die Temperatur in der Zelle rasch an. Lithium kann aufgrund des geringen Schmelzpunktes von 180 °C schmelzen und mit sämtlichen Zellkomponenten reagieren. Dies führt zwangsläufig zu Feuer oder Explosionen^[21]. Außerdem werden beim Ladeprozess auf der Lithiumoberfläche sogenannte Dendriten abgeschieden, dargestellt in Abbildung 1-6^[22]. Die Dendriten können durch mehrfaches Zyklisieren der Batterie durch den Separator zur Kathode durchwachsen und einen internen Kurzschluss verursachen.

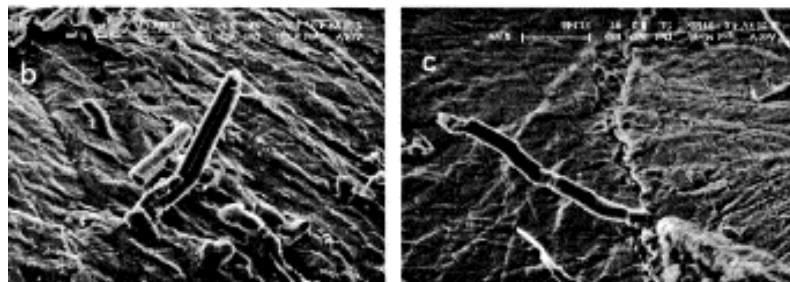


Abbildung 1-6: Dendritenwachstum auf einer Lithiumfolie während des Ladeprozesses^[23]

Aufgrund des hohen Gefahrenpotentials von metallischem Lithium sowie der geringen Zyklenstabilität wurden zahlreiche Anstrengungen unternommen, reines Lithium durch andere Anodenmaterialien zu substituieren. Nachfolgend werden dazu entsprechende Entwicklungsstrategien und Forschungsansätze vorgestellt.

1.2.1 Graphit

Die Synthese von Lithium-Graphit-Interkalationsverbindungen ist bereits seit Mitte der 1950er Jahre bekannt^[24]. 1983 berichteten Yazami et al. über die reversible, elektrochemische Ein- bzw. Auslagerung von Li^+ in bzw. aus Graphit^[25]. Bei geringen C-Raten wird beim Ladevorgang kein metallisches Lithium abgeschieden, wodurch die Dendritenabscheidung unterdrückt wird. Mit der kommerziellen Einführung der ersten Lithium-Ionen-Batterie im Jahre 1991 durch die SONY Corporation wurde Graphit als Standardanodenmaterial etabliert^[26, 27]. In Abbildung 1-7 ist die Kristallstruktur von Graphit dargestellt. Die Kohlenstoffatome sind in einer Ebene hexagonal orientiert und die Ebenen sind gegeneinander derart verschoben, dass eine wechselnde Folge von A- und B-Schichten entsteht^[29].

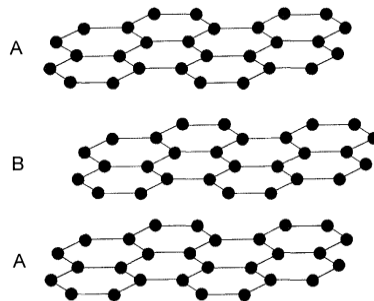


Abbildung 1-7: Darstellung der Schichtstruktur von Graphit ^[28]

Beim Ladevorgang werden Li^+ zwischen die Graphenschichten eingelagert (siehe Gleichung 1-12). Die Einlagerung in die Graphitstruktur erfolgt stufenweise in einem Potentialspektrum von 220 – 100 mV gegenüber einer Lithiumreferenzelektrode (vs. Li/Li^+)^[30]. Die theoretische Kapazität beträgt $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ und das entspricht einer Zusammensetzung der Interkalationsverbindung von LiC_6 (siehe Gleichung 1-16). Die Einlagerung von Lithium in die Wirtsstruktur des Graphits ist mit einer Volumenausdehnung von ca. 10% verbunden^[31].

Eine grundsätzliche Darstellung des energetischen Niveaus der Anode, der Kathode und des Elektrolyten auf der Basis organischer Carbonate (nähere Ausführungen siehe Kapitel 1.6.1) ist in Abbildung 1-8 gezeigt.

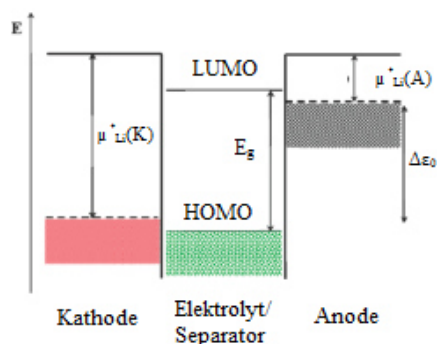


Abbildung 1-8: Schematische Darstellung des Energiediagramms einer Lithium-Ionen-Batterie bei der Leerlaufspannung $\Delta\epsilon_0$. $\mu_{Li}^*(K)$ und $\mu_{Li}^*(A)$ sind die chemischen Potentiale der Li^+ der Kathode bzw. der Anode, E_g signalisiert das elektrochemische Stabilitätsfenster des Elektrolyten^[32]

Das elektrochemische Potential hinsichtlich der Einlagerung der Li^+ in Graphit liegt oberhalb des niedrigsten, nicht-besetzten Orbitals (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) des Elektrolyten, d. h. der Elektrolyt wird an der Oberfläche des Graphit reduziert^[32]. Während des ersten Ladevorganges führt diese Reaktion zum Aufbau einer stabilen Passivschicht (Solid Electrolyte Interface, SEI), die in Abbildung 1-9 schematisch dargestellt ist. Die SEI verhindert hierbei eine Elektrolytzersetzung in den weiteren Zyklen.

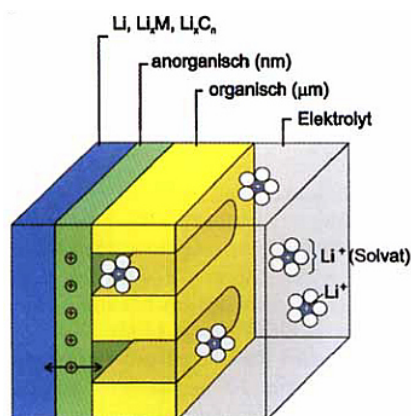


Abbildung 1-9: Schematische Darstellung der an der Oberfläche von Graphit (Lithiummetall oder Lithiummetalllegierungen Li_xM_y) gebildeten SEI^[33]

Grundsätzlich besteht die SEI aus einer porösen, organischen Schicht im μm -Bereich und einer kompakten anorganischen Schicht mit einer Dicke weniger nm. Die anorganische Schicht ist hierbei für kleine Li^+ (Ionenradius: $76 \text{ pm}^{[34]}$) durchlässig. In Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Elektrolytzusammensetzung setzt eine reduktive Zersetzung des Elektrolyten ein^[30]. Generell beginnt die Zersetzung der organischen Lösungsmittel bei einem Potential knapp oberhalb von $1,0 \text{ V vs. Li/Li}^+[35]$.

Durch die Ausbildung der SEI sind somit reversible, elektrochemische Reaktionen möglich. Allerdings wird durch das Abstreifen der Solvathülle der Li^+ während des Ladens und das Vorhandensein einer kompakten Barriere eine Überspannung erzeugt. Außerdem wird während des Ladens mit einem hohen Strom oder beim Betrieb bei tiefen Temperaturen Lithium metallisch an der Graphitoberfläche abgeschieden^[32, 36]. Mit der Lithiumabscheidung wird ferner die Ausbildung von Lithium-Dendriten gefördert, die wiederum zu internen Kurzschlüssen führen können. Im Zuge der Elektrolytzersetzung und des resultierenden SEI-Wachstums werden darüber hinaus Li^+ verbraucht. Das führt zu einem signifikanten Kapazitätsverlust während der ersten Zyklen^[28, 35]. Aufgrund dieser Nachteile wurde intensiv an Alternativen für das Standardanodenmaterial geforscht, die nachfolgend vorgestellt werden.

1.2.2 Hochkapazitätsmaterialien

Aufgrund der hohen verfügbaren, theoretischen Kapazität sind Kohlenstoffnanoröhren (carbon nanotubes, CNT), Graphene, Metalloxide oder Lithiummetalllegierungen geeignete Kandidaten für Anodenmaterialien. Durch eine hohe theoretische Kapazität kann einerseits eine hohe Energiedichte und andererseits eine hohe Leistung, selbst bei geringen C-Raten, erzielt werden (siehe Gleichung 1-22 und Gleichung 1-23).

Metalle, die mit Lithium elektrochemisch Legierungen bilden können, sind bereits seit 1971 bekannt. Dey et al. untersuchten die Legierungsbildung verschiedener Metalle (z. B. Titan, Zinn, Blei, Gold, Magnesium oder Aluminium) mit Lithium^[37]. Die allgemeine Reaktionsgleichung für den Entladeprozess von Lithium-Metall Legierungen lautet:



Hierbei ist M das entsprechende Metall und durch x wird die Anzahl an ausgetauschten Ladungsträgern ausgedrückt. Die Legierungsbildung erfolgt analog zum Graphit stufenweise bei verschiedenen Potentialen. Besonderes Interesse besteht an folgenden Verbindungen:

- i. $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ (theoretische Kapazität: $3580 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[38]
- ii. $\text{Li}_{3,75}\text{Ge}$ (theoretische Kapazität: $1384 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[39]
- iii. $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ (theoretische Kapazität: $994 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[40]
- iv. Li_3Sb (theoretische Kapazität: $660 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[41]
- v. Li_9Al_4 (theoretische Kapazität: $2235 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)^[42]

In einer Li_xM -Legierung liegt das jeweilige Metallion M durch die Einführung von Li^+ als Anion vor. Da Metallanionen infolge der größeren Elektronenwolke weitaus höhere Ionenradien als die neutralen Metallatome aufweisen, wird eine Volumenausdehnungen von bis zu 300 % während der Legierungsbildung verursacht^[30]. Durch die hohe mechanische Belastung führt dieser Effekt zur Zerstörung der Elektrodenstruktur, resultierend in einem drastischen Kapazitätsabfall^[38]. Durch die Reduzierung der Partikelgröße sowie der Synthese von nanoskaligen Kompositmaterialien kann dem entgegen gewirkt werden^[43-46]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Synthese intermetallischer Zwischenphasen der Form AB. Hierbei ist ein Metall elektrochemisch inaktiv und dient lediglich zum Kompensieren der Volumenausdehnung^[47]. Ferner kann die Zyklenstabilität von Kompositmaterialien durch elektronische Kapazitäts- oder Potentiallimitierung erhöht werden^[48, 49].

Eine weitere Materialklasse stellen die so genannten Umwandlungselektroden auf der Basis von Metalloxiden dar, z. B. Fe_3O_4 . Die allgemeine Reaktionsgleichung für den Ladeprozess lautet:



Das Metalloxid M_yO_x reagiert während des Ladevorganges mit Li^+ zu Li_2O und zu dem Metall M. Hierbei kann eine hohe Kapazität, selbst bei höheren C-Raten, erreicht werden. Nachteilig erweist sich allerdings ein signifikant höheres Entladepotential im Vergleich zum Ladepotential. Somit ist die beim Laden in das System eingetragene Energie weitaus höher als die durch den Entladevorgang gewonnene Energie (siehe Gleichung 1-22), resultierend in einer geringen Energieeffizienz. Selbst durch Verringerung der Primärpartikelgröße wird keine signifikante Senkung des Entladepotentials erreicht^[50, 51]. Ferner wurden

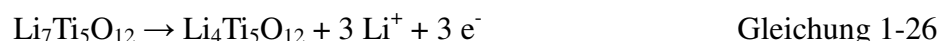
Metalloxide auf Graphenschichten abgeschieden. Bei Verwendung von Co_3O_4 als Oxid wird eine Entladekapazität von über $800 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ erzielt, wobei ein Kapazitätsverlust von ca. 10% über 30 Zyklen auftritt. Nachteilig ist außerdem ein hoher irreversibler Kapazitätsverlust durch den SEI-Aufbau sowie eine hohe Potentialdifferenz von über 1,0 V zwischen dem Laden und dem Entladen^[52].

Sowohl CNT als auch Graphen wurden hinsichtlich ihrer Funktionalität als Anodenmaterial geprüft. Graphen besteht aus einer „Monolage Graphit“ (siehe Abbildung 1-7). CNT bestehen aus zusammengerollten Graphenlagen, wobei man so genannte „single-walled (SW)“- und „multiwalled (MW)-CNT“ voneinander unterscheidet. SW-CNT bestehen aus einer Lage an Graphen, wohingegen die MW-CNT aus mehreren Graphenlagen aufgebaut sind. Beide Kohlenstoffmodifikationen verfügen über eine herausragende, elektrische Leitfähigkeit. Im Unterschied zu Graphit werden Li^+ in Graphene nicht eingelagert, sondern werden an der Doppelschicht adsorbiert oder kovalent gebunden. Somit kann die theoretische Kapazität im Vergleich zu Graphit verdreifacht werden^[53]. Im Vergleich zu Graphit können mit CNT eine mehr als doppelt so hohe theoretische Kapazität realisiert werden. Allerdings weisen sowohl CNT als auch Graphene innerhalb der ersten Zyklen einen äußerst hohen irreversiblen Kapazitätsverlust auf. Die Entladekapazität liegt teilweise deutlich unter der des Graphits und die Zyklenbeständigkeit ist ebenso vergleichsweise gering^[47, 53-56].

Aufgrund der beschriebenen Nachteile stellen Hochkapazitätsanoden noch keine kommerzielle Alternative zu Graphit dar. Um solche Hochkapazitätsmaterialien in kommerziellen Batterien etablieren zu können, sind Arbeiten zur Materialoptimierung und ein fundamentales Verständnis der Reaktionsmechanismen erforderlich.

1.2.3 Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Lithiumtitanat (LTO) stellt eine weitere Alternative zu Graphit als Anodenmaterial dar. Die Reaktionsgleichung für den Entladeprozess wird repräsentiert durch:



LTO besteht aus einer lithiumreichen Phase, in der 40 % aller Titanionen im 4-wertigen Oxidationszustand und 60 % aller Titanionen im 3-wertigen Oxidationszustand vorliegen.

Beim Entladeprozess wird die lithiumreiche Phase unter Auslagerung von Li^+ und der Oxidation von den 60 % der Ti^{3+} zu Ti^{4+} in eine lithiumarme Phase umgewandelt. Während der Phasentransformation wird die NaCl-Schichtstruktur der lithiumreichen Phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in eine Spinellstruktur der lithiumarmen Phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ verändert. LTO ist durch eine flache Lade- und Entladekurve bei einem Potential von 1,55 V vs. Li/Li^+ charakterisiert, wobei eine theoretische Kapazität von $175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ realisierbar ist^[57]. Ferner beträgt die Volumenänderung während der elektrochemischen Reaktion lediglich 0,3 % und das Material weist eine exzellente Li^+ -Mobilität auf^[58]. Durch das im Vergleich zu Graphit hohe Potential resultiert zwar eine geringere Energiedichte, aber dafür liegt das Potential von 1,55 V vs. Li/Li^+ im elektrochemischen Stabilitätsfenster der Elektrolyte auf der Basis organischer Carbonate (siehe Kapitel 1.6). Somit kann einerseits der SEI-Aufbau verhindert werden und andererseits wird beim Laden kein metallisches Lithium abgeschieden. Somit wird eine Dendritenabscheidung inhibiert und eine weitaus höhere Betriebssicherheit kann gewährleistet werden. Außerdem ist LTO im Vergleich zu Graphit schnellladefähig^[59].

Aufgrund der limitierten elektrischen Leitfähigkeit des Materials wird jedoch die Hochstromfähigkeit begrenzt. Um die elektrische Leitfähigkeit von LTO zu erhöhen, kann die Partikelgröße reduziert, können nanoskalige Kohlenstoff-LTO-Kompositmaterialien synthetisiert sowie mit Kationen oder Anionen dotierte LTO-Materialien hergestellt werden^[60 - 65]. Durch diese Verbesserungen wird eine außerordentliche Hochstromfähigkeit realisiert.

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften stellt LTO eine besonders aussichtsreiche Alternative für Graphit als Anodenmaterial in kommerziellen Anwendungen dar.

1.3 Kathoden

Die in dem Kapitel 1.2 beschriebenen Anoden mit Ausnahme des Lithiummetalls sind im entladenen Zustand lithiumarm. Um einen reversiblen Austausch an Li^+ zu gewährleisten, müssen die entsprechenden Kathodenmaterialien lithiumreich sein. Mit der Materialklasse der Vanadate existieren zwar Kathodenmaterialien, die eine Kapazität von bis zu $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ aufweisen, aber einerseits wird Lithium erst elektrochemisch eingelagert und

andererseits wird im Vergleich zu anderen Kathodenmaterialien lediglich ein geringes Entladepotential erreicht^[66 - 68].

Durch die Einführung der recht „jungen“ Materialklasse der Lithium-Metallsilicate Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ oder Mischungen davon) in die Lithium-Ionen-Batterietechnologie ist zwar eine theoretische Kapazität von mehr als $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ realisierbar, aber durch eine geringe elektrische Leitfähigkeit sowie einer Strukturumwandlung während der Zyklisierung wird weder eine hohe Kapazität noch eine ausreichende Zyklenbeständigkeit unter Raumtemperatur erzielt^[22]. In den folgenden Abschnitten wird daher auf näheres Eingehen auf die Lithium-Metallsilicate sowie die Vanadate verzichtet.

Die aktuell in kommerziellen Anwendungen eingesetzten sowie die von der Forschung fokussierten Kathodenmaterialien sind entweder Lithium-Metalloxide (LMO) oder Lithium-Metallphosphate (LMP).

Abbildung 1-10 zeigt die prinzipielle Einteilung dieser Kathodenmaterialien nach der Art der Li^+ -Diffusion innerhalb des Kristallgitters.

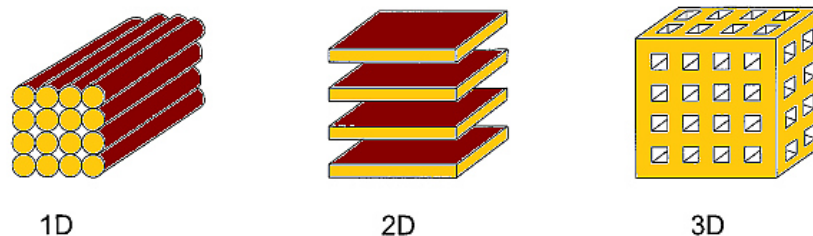
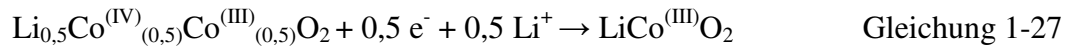


Abbildung 1-10: Vereinfachte Darstellung der Zugänglichkeit der Li^+ -Leitung in Kathodenmaterialien^[30]

LMO weisen zum Großteil eine 2-dimensionale Schichtstruktur auf. Die Ausnahme stellt das Oxid LiMn_2O_4 dar, in dem eine 3-dimensionale Zugänglichkeit für die Li^+ -Diffusion vorhanden ist. LMP kristallisieren in der Olivinstruktur, in der die Li^+ ausschließlich in eindimensionalen Kanälen transportiert werden können. In den folgenden Unterkapiteln werden Forschungsarbeiten zu den LMO und LMP vorgestellt.

1.3.1 Lithium-Metalloxide LiMO_2

Das 1980 von J. B. Goodenough eingeführte Lithium-Cobalt(III)-oxid ist mittlerweile als Kathodenaktivmaterial in Lithium-Ionen-Batterien etabliert^[69, 70]. Die Reaktionsgleichung für den Entladeprozess lautet:



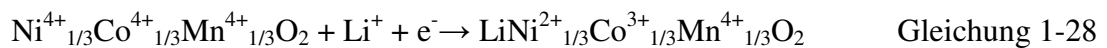
Eine Kapazität von $137 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ wird bei einem Entladepotential von ca. 4,0 V vs. Li/Li^+ erreicht^[71]. Der reversible Austausch von Li^+ ist hierbei auf 0,5 Mol Li^+ pro Mol $\text{LiCo}^{(\text{III})}\text{O}_2$ beschränkt. Werden mehr Li^+ ausgelagert, führt das zu einer erheblichen Strukturänderung mit einhergehender, erheblicher Volumenexpansion der Elementarzelle^[72]. Ferner können beim Laden mit einem hohen Potential Cobaltionen in den Elektrolyten übergehen, resultierend in einem irreversiblen Kapazitätsverlust^[73, 74]. Ein weiteres Phänomen stellt der Verlust von Sauerstoff aus der Kristallstruktur bei einem höheren Lithiumaustausch als 0,5 Mol Li^+ pro Formeleinheit $\text{LiCo}^{(\text{III})}\text{O}_2$ dar. Diese Reaktion ist mit einer Wärmeentwicklung verbunden, die zu einem thermischen Durchgehen der Zelle führen kann^[75].

Insgesamt ist LiCoO_2 wegen der eingeschränkten Nutzbarkeit des Materials, des hohen Gefahrenpotentials, der Toxizität und der hohen Kosten für großformatige Anwendungen nicht geeignet^[76].

Infolgedessen wurden andere Lithium-Metalloxide auf deren Funktionalität als Kathodenmaterial überprüft. LiNiO_2 ist gegenüber LiCoO_2 durch geringere Kosten und eine höhere theoretische Energiedichte ausgezeichnet. Allerdings wird LiNiO_2 aufgrund der Strukturinstabilität mit einhergehendem Kapazitätsverlust in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien nicht eingesetzt^[77]. Die Produktionskosten können gesenkt sowie die Umweltverträglichkeit erhöht werden, indem LiMnO_2 als Kathodenmaterial genutzt wird. Pro Formeleinheit LiMnO_2 können 0,95 Mol Li^+ aus der Struktur ausgelagert werden, entsprechend einer Kapazität von $270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Nachteilig ist allerdings der erhebliche Kapazitätsverlust während der elektrochemischen Zyklierung unter Verwendung eines flüssigen Elektrolyten^[78, 79]. Somit wird der Einsatz in kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien ausgeschlossen. Der Spinell LiMn_2O_4 ist aufgrund der Verfügbarkeit von 3-dimensionalen Kanälen für die Li^+ -Diffusion, geringer Kosten, der Umweltverträglichkeit sowie einer hohen Sicherheit sehr

interessant^[30, 77]. Die Vorteile dieses Strukturtyps gegenüber der 2-dimensionalen Schichtstruktur liegen vor allem in einer höheren Ionenleitfähigkeit sowie einer geringeren Volumenänderung während der Ein- oder Auslagerung von Li^+ in bzw. aus der Kristallstruktur^[30]. Neben einer geringen praktischen Kapazität zwischen 90 und $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ leidet das Material unter einem erheblichen Kapazitätsverlust während der Zyklierung^[80 - 82].

Um die Vorteile der jeweiligen Oxide zu nutzen sowie die Nachteile zu kompensieren, wurden Mischoxide synthetisiert und charakterisiert. Mischungen der Form $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (mit $x = 0,7$) sind im Gegensatz zu LiNiO_2 strukturstabil und die Kosten können im Vergleich zu LiCoO_2 gesenkt werden^[83, 84]. Durch den Zusatz von Aluminium als elektrochemisch inaktives Material wird eine Zusammensetzung der Form $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) erhalten, wobei mehr als 1000 Zyklen erzielt werden. Infolgedessen ist dieses Material ein Kandidat für großformatige Lithium-Ionen-Batterien. Nachteilig ist jedoch die limitierte elektrische Leitfähigkeit von Mischoxiden, resultierend in einer geringen Hochstromfähigkeit^[85, 86]. Um den Kostenvorteil sowie die Umweltverträglichkeit des Mangans gegenüber Nickel oder Cobalt gewinnbringend zu nutzen, wurden Mischoxide der Form $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ entwickelt, wobei insbesondere das sogenannte „Drittmaterial“ NMC ($x = y = z = 1/3$) kommerzielle Relevanz hat. Die Reaktionsgleichung für den Entladeprozess ergibt sich zu:



Hierbei ist Mn elektrochemisch inaktiv, verbleibt im Oxidationszustand Mn^{4+} und wirkt ausschließlich als Strukturstabilisator. Der Redoxprozess des Ni erfolgt in einem Potentialbereich von 3,3 bis ca. 4,4 V. Bei einem höheren Potential ist Co elektrochemisch aktiv, womit sich eine theoretische Kapazität von $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ergibt^[87, 88]. Eine praktische Kapazität von ca. $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Ladeschlusspotential von 4,4 V vs. Li/Li^+ sowie mehr als $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ bei einem Ladeschlusspotential von 4,7 V vs. Li/Li^+ wird erzielt^[88]. Aufgrund der SEI-Ausbildung auf der Partikeloberfläche bei einem Ladeschlusspotential von 4,7 V vs. Li/Li^+ sinkt die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl jedoch deutlich^[85]. Im Vergleich zum NCA wird eine Erhöhung der Kapazität um 25 % bei 2 C erreicht, gleichbedeutend mit einer besseren Hochstromfähigkeit^[86, 89]. Kalorimetrische Messungen belegen darüber hinaus eine weitaus höhere thermische Beständigkeit des NMC gegenüber LiCoO_2 oder LiNiO_2 ^[90].

Laut aktuellem Stand enthalten alle einsetzbaren Metalloxide noch Cobalt, resultierend in einer Umweltunverträglichkeit und hohen Kosten. Als kostengünstige und umweltschonende Alternative bieten sich Lithium-Metallphosphate an, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

1.3.2 Lithium-Metallphosphate LiMPO_4

Mit der Publikation von Padhi et al. wird erstmalig die elektrochemische Aktivität von LMP beschrieben^[91]. Die Reaktionsgleichung für den Entladeprozess lautet:



Im Falle von $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$ kann eine theoretische Kapazität von 170 bzw. 171 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ erzielt werden. Bei Verwendung von Mn oder Fe können nicht toxische, umweltfreundliche sowie kostengünstige Kathodenmaterialien hergestellt werden. Ferner weisen vollgeladene Metallphosphate (lithiumarm) eine thermische Stabilität bis zu einer Temperatur von 300 °C auf. Im Vergleich zu den Oxiden sind die Phosphate infolge der starken kovalenten Bindung zwischen Phosphor und Sauerstoff weitaus temperaturbeständiger und somit viel sicherer^[91].

Eine schematische Darstellung des generellen Reaktionsmechanismus der Redoxreaktion von LiFePO_4 zeigt die Abbildung 1-11.

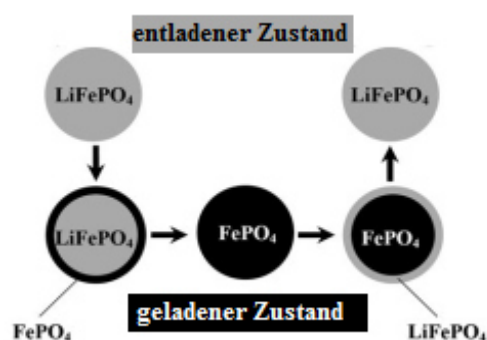


Abbildung 1-11: Darstellung des Reaktionsmechanismus beim Laden / Entladen von $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$ ^[47]

Die Redoxreaktion ist durch eine Phasenumwandlung von LiFePO_4 in FePO_4 gekennzeichnet, wobei sich die Differenz der chemischen Potentiale der beiden Phasen während

der Reaktion nicht deutlich ändert. Daraus resultiert eine flache Lade- und Entladekurve bei einem Plateau von 3,4 V vs. Li/Li^+ ($M = \text{Fe}$). Die beiden Phasen sind außerdem durch eine hohe Stöchiometrie mit einer sehr geringen Anzahl an Fehlstellen gekennzeichnet, resultierend in einer geringen elektrischen Leitfähigkeit^[47]. Die geringe elektrische und ionische Leitfähigkeit (Li^+ -Diffusion in engen, eindimensionalen Kanälen) beeinträchtigt das elektrochemische Verhalten, besonders bei einer hohen C-Rate^[92].

Insbesondere am LiFePO_4 erfolgten viele Forschungsaktivitäten, um das elektrochemische Verhalten zu verbessern. Die Ansätze sind mit denen am Anodenmaterial $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (siehe Kapitel 1.2.3) vergleichbar. Durch die Verringerung der Partikelgröße, der Kationendotierung sowie der Ummantelung der LiFePO_4 -Partikel mit einer elektrisch leitfähigen Matrix (z. B. Kohlenstoff oder Fe_2P) wird die Leistungsfähigkeit deutlich erhöht. Neben einer hervorragenden Zyklenbeständigkeit wird eine Kapazität von über $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 10 C erreicht^[93 - 100].

LiMnPO_4 ist aufgrund der höheren Potentiallage und der damit verbundenen höheren Energiedichte eine aussichtsreiche Alternative zu LiFePO_4 . Außerdem ist dieses Material ebenso kostengünstig, umweltfreundlich und ähnlich sicher wie LiFePO_4 . Allerdings ist durch eine geringe ionische sowie elektrische Leitfähigkeit die Kapazität des LiMnPO_4 geringer als bei LiFePO_4 . Mittels der Dotierung des $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ mit $M = \text{Fe}$ sowie $M = \text{Fe} / \text{Co}$ (Mischung aus beiden Metallen) zwischen $x = 0,1$ und $0,8$ wird die Struktur stabilisiert und die ionische und elektrische Leitfähigkeit deutlich verbessert. Somit wird eine hohe Zyklenstabilität (teilweise über 500 Zyklen) und eine Kapazität von $60 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 10 C ($x = 0,2$) realisiert^[101 - 107].

Aufgrund der geringen Kosten, der hohen Umweltverträglichkeit sowie der hohen Sicherheit stellen LiMPO_4 mit $M = \text{Fe}$ oder Mn geeignete Alternativen zu den LMO dar. Infolge des niedrigen Entladeplateaus von 3,4 V vs. Li/Li^+ ($M = \text{Fe}$) wird allerdings die Energiedichte im Vergleich zu den LMO reduziert. Eine Erhöhung der Energiedichte von LiFePO_4 kann erzielt werden, in dem ein spezifischer Anteil des Fe durch Mn substituiert wird. Mit steigendem Anteil an Mn wird das durchschnittliche Entladepotential sukzessive erhöht. Allerdings sinkt bei einem hohen Mangananteil im Gegenzug die Entladekapazität^[103]. Um das Optimum eines hohen Entladepotentials und einer hohen Kapazität zu realisieren, müssen fundamentale Forschungsarbeiten durchgeführt werden.

1.4 Stromabnehmer

Der Stromabnehmer übernimmt die Leitung der Elektronen über den äußeren Stromkreis und trägt maßgeblich zur mechanischen Stabilität der Elektrode bei. Die grundlegenden Anforderungen an den Stromabnehmer können wie folgt definiert werden^[108, 109]:

- i. elektrochemische und chemische Stabilität im Elektrolyten
- ii. hohe elektrische Leitfähigkeit
- iii. hohe mechanische Stabilität
- iv. ausreichende Haftfestigkeit zwischen dem Stromabnehmer und der Beschichtung
- v. geringes Gewicht
- vi. Realisierung der Herstellung dünner Folien mit hohem, chemischem Reinheitsgrad
- vii. geringe Kosten

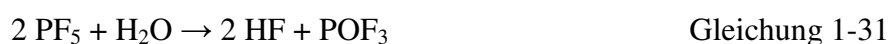
1.4.1 Elektrochemische Stabilität von Stromabnehmern

Unterschiedliche Metalle wurden auf die Funktionalität als Stromabnehmer für Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Für die Kathode muss insbesondere eine hohe oxidative und für die Anode eine hohe reduktive Stabilität gewährleistet werden.

Eine sehr hohe oxidative Beständigkeit bis zu einem Potential von mehr als 4,5 V vs. Li/Li^+ weist hochreines Aluminium auf^[109]. Eisen und Kupfer werden bei einem Potential von weniger als 2,0 V vs. Li/Li^+ bzw. bei 3,6 V vs. Li/Li^+ oxidiert. Titan ist zwar oxidativ beständig, aber weist einen hohen Widerstand auf. Dadurch wird im Vergleich zum Aluminium eine hohe Überspannung hervorgerufen^[109]. Chrom hat eine geringere elektrochemische Beständigkeit als Aluminium und ist außerdem aufgrund dessen Härte nur unter extremen Bedingungen zu dünnen Folien verarbeitbar^[110]. Somit eignet sich Aluminium am besten als Stromabnehmer für die Kathode.

Kupfer wird aufgrund der hohen reduktiven Stabilität üblicherweise als Stromabnehmer für die Anode eingesetzt^[110]. Im Gegensatz dazu legiert Aluminium mit Lithium bei einem Potential von ca. 0,3 V vs. Li/Li^+ und dient somit meistens nicht als Stromabnehmer für die Anode^[42]. Befindet sich allerdings das Redoxpotential des Anodenaktivmaterials höher als 0,3 V vs. Li/Li^+ (z. B. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, siehe Kapitel 1.2.3), dann kann auch Aluminium als Stromabnehmer für die Anode verwendet werden.

Mit Blick auf die elektrochemische Spannungsreihe wird allerdings offensichtlich, dass Aluminium bei einem Potential von mehr als 4,0 V vs. Li/Li⁺ (entspricht 1,0 V vs. SHE) aufgrund des Standardpotentials von -1,66 V vs. SHE oxidiert werden sollte. Somit stellt sich zwangsläufig die Frage, weshalb Aluminium dennoch als Stromabnehmer für Kathoden geeignet ist. Einerseits wird die oxidative Zersetzung des Aluminiums durch die natürliche Passivschicht, bestehend aus Al₂O₃, auf der Metalloberfläche verhindert. Andererseits wird Aluminium durch die Ausbildung einer zusätzlichen Passivschicht in Abhängigkeit des gewählten Leitsalzes vor der Oxidation geschützt. Das Standard-Leitsalz LiPF₆ reagiert unter Anwesenheit von im Elektrolyten oder den Elektroden enthaltenden Wasserspuren zu^[111]:



Die dabei freigesetzte Flusssäure HF reagiert dann wie folgt weiter:



Die Reaktionen des HF mit Al₂O₃ finden bei einem Potential von mehr als 3,7 V vs. Li/Li⁺ statt. Es wird eine zusätzliche Schicht, bestehend aus AlF₃, AlOF und Al₂OF₄, ausgebildet, die eine weitere Zersetzung verhindert^[112].

Aufgrund der guten ionischen Leitfähigkeit, der Hydrolysebeständigkeit sowie der höheren thermischen Stabilität gegenüber LiPF₆ ist das Salz LiN(SO₂CF₃)₂ (Lithium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid, Li TFSI) eine Alternative für LiPF₆. Nachteilig ist jedoch die geringere elektrochemische Beständigkeit der Aluminiumfolie in Verbindung mit Li TFSI (ab 3,8 V vs. Li/Li⁺ setzen Korrosionsreaktionen ein). Aufgrund der Hydrolysebeständigkeit des Li TFSI entsteht kein HF, sodass keine fluorhaltige Passivschicht aufgebaut wird. Um eine hohe oxidative Stabilität zu erzielen, muss zu klassischen Elektrolyten entweder LiPF₆ oder HF zugesetzt werden, um den Aufbau einer stabilen Schutzschicht zu gewährleisten. In Verbindung mit ionischen Flüssigkeiten (siehe Kapitel 1.6.2) wird allerdings eine oxida-

tive Stabilität des Aluminiums mit Li TFSI als Leitsalz festgestellt. Dieser Effekt wird auf die Unlöslichkeit von Aluminium-TFSI-Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten und der anschließenden Ablagerung der Reaktionsprodukte auf der Metalloberfläche zurückgeführt^[112 - 115].

1.4.2 Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer

Die Anbindung der Beschichtung an den Stromabnehmer erweckte bisher nicht viel Interesse in der Wissenschaft, obwohl durch Reduzierung des Widerstandes ein verlustärmerer Elektronentransfer zum Stromabnehmer realisiert werden kann^[116].

Striebel et al. beschreiben die Implementierung einer weniger als 10 µm dicken Schicht, bestehend aus einem Polyvinylidenfluorid (PVDF)-Binder und Ruß, zwischen der LiFePO₄-Aktivmasse und dem Aluminium. Im Vergleich zu der Elektrode mit einer blanken Aluminiumfolie wird sowohl die Zyklenbeständigkeit als auch die Hochstromfähigkeit signifikant erhöht. Die Verbesserung wird auf eine Reduzierung der Zellimpedanz zurückgeführt^[117]. Von Wu et al. wurde der Einfluss der Vorbehandlung des Stromabnehmers auf das elektrochemische Verhalten von LTO- sowie LFP-Elektroden und Doppelschichtkondensatoren analysiert^[116, 118, 119]. Auf Kupfer- bzw. Aluminiumfolie wurde mittels chemischer Gasphasenabscheidung bei einer Temperatur von 600 °C eine Kohlenstoffbeschichtung aufgebracht. Die Hochstromfähigkeit der LTO-bzw. LFP-Elektrode wird durch die Vorbehandlung der Stromabnehmer deutlich verbessert. Die Kapazitätserhöhung wird auf eine Substitution der natürlichen Passivschicht durch eine Kohlenstoffschicht zurückgeführt. Einerseits wird dadurch die Benetzung des Stromabnehmers mit der Paste verbessert. Andererseits wird der Kontaktwiderstand zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse reduziert. Der Einsatz der kohlenstoffbeschichteten Folien in einem Doppelschichtkondensator ruft ebenso eine Reduzierung des Kontaktwiderstandes hervor, resultierend in einer höheren Energiedichte und Leistung.

Um die bei Hochkapazitätsanoden auftretende Volumenausdehnung zu kompensieren, wurde eine Kupferfolie bzw. ein Nickelschaum nanostrukturiert. Im Vergleich zu den Elektroden mit einem unbehandelten Stromabnehmer wird die Zyklenstabilität erheblich gesteigert. Einerseits wird somit der Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer verbessert. Andererseits kann durch die Strukturierung der Stromabnehmer die Volumenän-

derung besser kompensiert werden^[120 - 122]. Ferner wurde eine Kupferfolie mit einer Paste, bestehend aus PVDF und Graphen, beschichtet. Somit wird eine bessere Haftfestigkeit zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer erzielt und die Volumenänderung effektiv kompensiert^[123].

1.5 Die Elektrodenstruktur

Durch die Elektrodenstruktur kann das elektrochemische Verhalten einer Lithium-Ionen-Batterie-Elektrode maßgeblich beeinflusst werden^[124]. Um die Kapazität der Aktivmaterialien auszunutzen und um eine schnelle Reaktionskinetik zu realisieren, ist eine optimale ionische und elektrische Anbindung der Partikel notwendig. Die Abbildung 1-12 zeigt die Elektrodenstruktur mit Blickwinkel auf die elektrische und ionische Partikelanbindung.

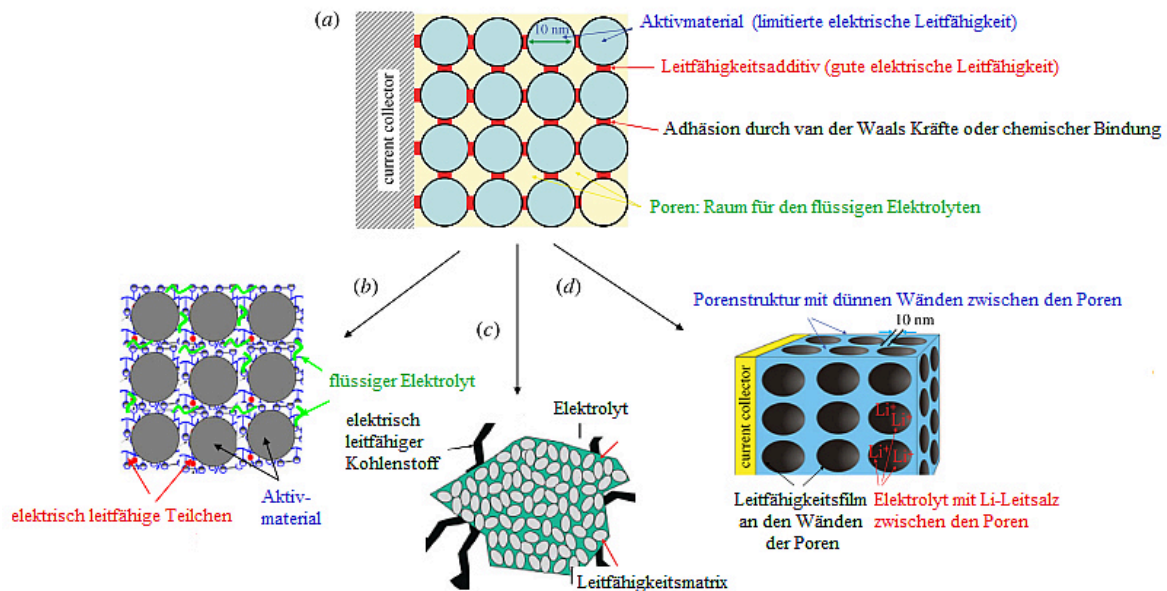


Abbildung 1-12: (a) Darstellung einer perfekt verknüpften Elektrodenstruktur, mit folgender, detaillierten Beschreibung der (b) molekularen Partikelverknüpfung, (c) des ionischen sowie elektrisch leitfähigen Netzwerkes und (d) von Strukturierungsansätzen^[125]

In Abhängigkeit der Partikelgröße und -form der einzelnen Komponenten sowie der Wahl des Bindersystems wird eine charakteristische Struktur ausgebildet (siehe Abbildung 1-12 (a)). In Abbildung 1-12 (b) und (d) ist die Vernetzung der elektrischen mit der ionischen Leitfähigkeit innerhalb einer Elektrode schematisch dargestellt. Über das Leitfähigkeitsnetzwerk erfolgt der Elektronentransport durch die Elektrode. Der Elektrolyt dringt

in die Poren ein und realisiert somit den Li^+ -Transport. Abbildung 1-12 (c) zeigt genauer den Aktivpartikelkontakt mit dem Elektrolyten und dem Leitfähigkeitsnetzwerk. Die Partikel werden über den Elektrolyten ionisch verknüpft und die Leitfähigkeitspfade gewährleisten den Elektronentransport. Besonders für Elektroden mit Aktivmaterialien geringer elektrischer Leitfähigkeit hat die Ausbildung eines homogenen Leitfähigkeitsnetzwerkes einen immensen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten der Elektrode^[125]. In der Regel dient Ruß als Leitfähigkeitsadditiv.

Die Struktur wird durch die Partikelgröße des Aktivmaterials maßgeblich beeinflusst. Kleinere Partikel erlauben einerseits einen besseren elektrischen Kontakt durch die Verkürzung der Diffusionswege für die Elektronen (siehe Kapitel 1.2 und Kapitel 1.3). Andererseits kann durch die Verringerung der Partikelgröße eine sehr kompakte Struktur entstehen, die eine Elektrolytdurchdringung der Elektrode erschwert. Dadurch kann der Anteil der an der elektrochemischen Reaktion beteiligten Spezies reduziert werden, resultierend in einer geringeren Kapazität. Außerdem kann durch die langen Li^+ -Diffusionswege eine ohmsche Überspannung hervorgerufen werden.

Das Verfahren zur Elektrodenherstellung hat hierbei einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelverteilung. Im Vergleich zu der Pastensynthese in einem Schritt wird durch eine Abfolge von verschiedenen Sequenzen eine homogenere Rußverteilung erreicht. Aufgrund der homogenen Partikelverteilung wird die Zyklenbeständigkeit sowie die Hochstromfähigkeit verbessert^[126].

Weitere Anpassungen der Struktur können durch die Wahl des Binders und der mechanischen Verdichtung der Elektroden vorgenommen werden, die in den folgenden Unterkapiteln beschrieben werden.

1.5.1 Einfluss des Binders auf die Elektrodenstruktur

Mit der Einführung der ersten Lithium-Ionen-Batterie wurde auch der Binder PVDF als Standardmaterial etabliert^[26]. PVDF zeichnet sich durch seine außerordentliche elektrochemische Beständigkeit und hohe Adhäsion aus. Allerdings ist PVDF teuer, nicht einfach zu recyceln, und wird üblicherweise in dem toxischen und somit potentiell umweltschädlichen Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst. Deshalb wurden wasserlösliche Polymere als Binder für Lithium-Ionen-Batterien vorgeschlagen, z. B. Natrium-Carboxyme-

thylcellulose (Na-CMC) oder Polyacrylsäure (PAA)^[127 - 133]. Somit können einerseits die Rohstoff- sowie die Produktionskosten reduziert und andererseits die Umweltverträglichkeit der Elektrodenherstellung verbessert werden^[132 - 134]. Die Abbildung 1-13 zeigt die Molekülstruktur von den im Text erwähnten Binderpolymeren.

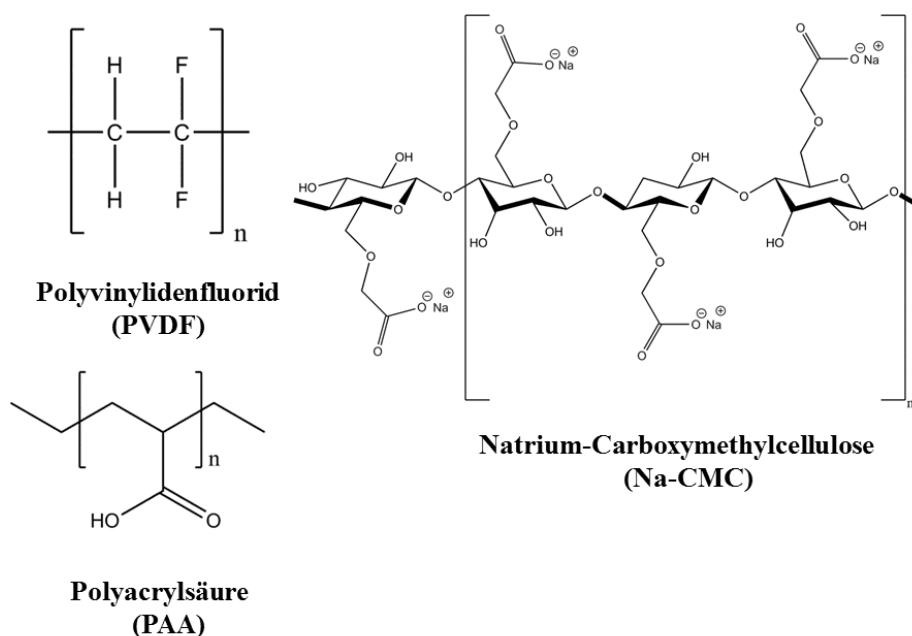


Abbildung 1-13: Molekülstruktur von Binderpolymeren für Lithium-Ionen-Batterien

Mit der Einführung von Carboxymethyl-Gruppen ($\text{R-CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$) in das in der Natur vorkommende Cellulosegerüst wird eine gute Wasserlöslichkeit realisiert^[127]. Die PAA kann durch die Carbonsäuregruppe (R-COOH) mit polaren, protischen Lösungsmitteln interagieren. PVDF hingegen tritt besser mit polaren, aprotischen Lösungsmitteln in Wechselwirkung. Durch die verschiedene chemische Struktur der Polymere und die damit zusammenhängende Wahl des Lösungsmittels werden die Pasteneigenschaften und somit die Elektrodenstruktur in Abhängigkeit des gewählten Bindersystems beeinflusst.

Lux et al. verglichen die Struktur sowie die elektrochemischen Eigenschaften von LFP-Elektroden unter Verwendung von Na-CMC und PVDF als Binder. Die Na-CMC-Elektrode zeigt weniger Agglomerate, eine homogenere Oberfläche sowie eine gleichmäßigere Partikelverteilung auf. Ferner ist die Na-CMC-Elektrode deutlich kompakter als das PVDF-Analogon, resultierend in einem besseren interpartikulären, elektrischen Kontakt. Dadurch wird eine ausgeprägtere Hochstromfähigkeit, eine bessere Zyklenstabilität sowie

ein geringerer Potentialunterschied zwischen dem Lade- und dem Entladeprozess als bei der PVDF-Probe erreicht^[127]. Eine kompaktere Struktur mit einhergehender, besserer Hochstromfähigkeit durch Verwendung von Na-CMC statt PVDF wird außerdem in Kombination mit den Materialien LTO, NMC sowie dem alternativen Anodenmaterial TiO_2 festgestellt^[128 - 132].

Guerfi et al. untersuchten die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von LFP-Elektroden in Abhängigkeit des Binders^[135]. Als Binder diente einerseits PVDF und andererseits ein Gemisch aus einem elastischen, wasserlöslichen Binder (water soluble binder, WSB) und Na-CMC. In Abbildung 1-14 sind die Wechselwirkungen zwischen den Bindern mit dem Aktivmaterial illustriert.

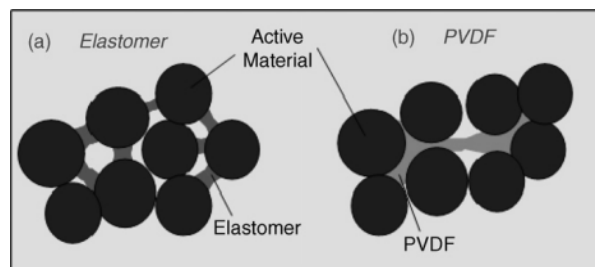


Abbildung 1-14: Schematische Darstellung der Wechselwirkung verschiedener Binder mit dem Aktivmaterial LiFePO_4 ^[135]

WSB bildet zum Aktivmaterial Brücken mit einer kleinen Kontaktfläche aus. Dadurch wird eine gute interpartikuläre Anbindung mit hoher Flexibilität erzielt. PVDF bildet hingegen größere Kontaktflächen zum Aktivmaterial aus, wodurch die Flexibilität der Struktur verringert wird. Aufgrund dessen wird bei Verwendung von WSB im Vergleich zu PVDF eine weitaus kompaktere Struktur beobachtet. Das führt zu einer ausgezeichneten Hochstromfähigkeit mit einer Kapazität von $109 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 15 C ^[135].

Cai et al. stellten LFP-Elektroden mit PVDF und PAA her. Mit PAA wird eine kompaktere, defektfreie Elektrode erhalten. Die Elektrode mit PAA zeigt eine höhere Kapazität, eine geringere Potentialdifferenz zwischen Laden und Entladen, einen geringeren SEI- und Ladungstransfer-Widerstand sowie eine höhere Zyklenstabilität als die PVDF-Elektrode auf^[133].

Pohjalainen et al. stellten LTO-Elektroden mit PVDF und einem Acrylatbinder her. Bei der Acrylat-Elektrode werden im Gegensatz zu dem PVDF-Analogon Agglomerate festgestellt. Dennoch weist die Acrylat-Elektrode eine etwas bessere Hochstromfähigkeit als die PVDF-Probe auf. Die Zyklenbeständigkeit beider Proben bei 1 C ist indes vergleichbar^[134].

Magasinski et al. beschreiben den Bindereinfluss auf Silicium-Elektroden. PVDF quillt in Verbindung mit dem Elektrolyten auf und die Biegefestigkeit nimmt ab. PVDF ist somit nicht in der Lage die auftretenden Volumenänderungen zu kompensieren, resultierend in einer Zerstörung der Struktur. Sowohl Na-CMC als auch PAA quellen beim Kontakt mit dem Elektrolyten nicht und die Biegefestigkeit beider Polymere ist weitaus höher als die von PVDF. Somit wird die Struktur während der Zyklierung erhalten, resultierend in einer weitaus höheren Zyklenstabilität^[136].

1.5.2 Einfluss der Verdichtung auf die Elektrodenstruktur

Üblicherweise werden die Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien nach der Beschichtung verdichtet^[137]. Generell wird dadurch die Dicke der Beschichtung reduziert, wodurch eine Erhöhung der volumetrischen Energiedichte erzielt werden soll. Allerdings ist der Einfluss der Verdichtung auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung abhängig vom elektrochemisch aktiven Material, vom Binder sowie vom Grad der Verdichtung.

1.5.2.1 Abhängigkeit der Verdichtung vom Aktivmaterial

Unter der Verwendung des Standardbinders PVDF (siehe Kapitel 1.5.1) wurde der Einfluss der Verdichtung auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung auf Elektroden mit unterschiedlichen Kathodenmaterialien sowie mit dem Standardanodenmaterial Graphit (siehe Kapitel 1.2.1) untersucht.

Abbildung 1-15 zeigt Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von NMC-Elektroden. Durch das Anlegen einer mechanischen Kraft wird generell die Struktur maßgeblich modifiziert. Die Querschnittsaufnahmen (siehe Abbildung 1-15 a) und b)) zeigen eine Verringerung der Beschichtungsdicke sowie eine Reduzierung des interpartikulären Abstandes nach der Verdichtung. Ferner werden die Partikel in die Bindermatrix gepresst (siehe Abbildung 1-15 a) und b)). Die Oberflächenstruktur wird durch die Verdichtung geglättet und

Makroporen werden eliminiert (siehe Abbildung 1-15 c) und d)). Außerdem wird die Porosität der Elektrode mit zunehmender Verdichtung verringert^[137, 139].

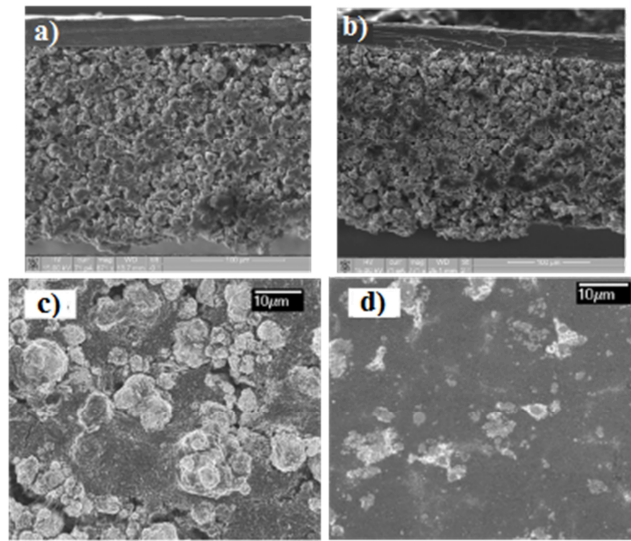


Abbildung 1-15: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen bezüglich des Einflusses der Verdichtung auf die Elektrodenstruktur von PVDF-NMC-Elektroden: a) unverdichtete Elektrode (Porosität der Elektrode: 50 %) und b) verdichtete Elektrode (Porosität: 30 %) im Querschnitt^[138], c) Oberflächenmorphologie einer unverdichteten (Porosität: 50 %) sowie einer d) verdichteten PVDF-Na-CMC-Elektrode (Porosität: 0 %)^[137]

Die Entladekapazität von NMC sowie NCA wird durch eine mittlere Verdichtung (Porosität im Bereich von 40 %) der Elektrode erhöht^[137, 140]. Lu et al. beobachteten eine Erhöhung des Entladeplateaus von LFP durch eine mittlere Verdichtung der Elektrode. Dadurch wird eine Beschleunigung der Reaktionskinetik angezeigt. Die Entladekapazität wird indes bei einer niedrigen C-Rate nicht beeinflusst^[139]. Der Kapazitäts- bzw. Potentialanstieg wird generell mit einer Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode durch die Verringerung des interpartikulären Abstandes erklärt^[139, 140]. Bei einer starken Verdichtung der Elektroden (Porosität ≤ 35 %) wird indes die Entladekapazität verringert, speziell bei einer hohen C-Rate^[137, 139, 140]. Aufgrund der geringen Porosität einer stark verdichteten Elektrode wird die Benetzung der Elektrode mit dem Elektrolyten erschwert, resultierend in einer Limitierung der Li^+ -Diffusion^[137, 139, 140]. Außerdem stellen Tran et al. eine partielle Partikelzerstörung sowie eine Deformation des Stromabnehmers bei einer starken Verdichtung fest^[140].

Gnanaraj et al. untersuchten den Einfluss der Verdichtung auf eine PVDF-Graphit-Elektrode. Durch das Verdichten wird die Entladekapazität reduziert. Dieser Effekt wird durch die

Blockierung der Zugangsstellen für die Li^+ -Diffusion erklärt. Das führt zu einer Zunahme der Impedanz sowie zu einer Beeinträchtigung der Reaktionskinetik. Ferner wird die 3-dimensionale Graphitstruktur durch das Verdichten zerstört^[141].

1.5.2.2 Abhängigkeit der Verdichtung vom Binder

Der Einfluss der Verdichtung in Abhängigkeit des Binders wurde bisher wenig untersucht. Allerdings beschäftigten sich Mancini et al. mit der Verdichtung von TiO_2 -Anoden in Abhängigkeit des Bindersystems^[130]. Die Kapazität der PVDF-Elektrode wird mit der Verringerung der Porosität erhöht, wohingegen die Kapazität der Na-CMC-Elektrode mit geringerer Porosität abnimmt. Besonders bei 20 °C wird diese Tendenz offensichtlich. Das Verdichten der PVDF-Anode ist notwendig, um eine hochstromfähige Elektrode zu realisieren, wohingegen eine starke Verdichtung der Na-CMC-Anode sich negativ auf die Hochstromfähigkeit auswirkt.

Für jedes System muss die Struktur-Eigenschafts-Beziehung in Abhängigkeit des Binders, des Aktivmaterials sowie der Verdichtung betrachtet werden. Das Ziel besteht insgesamt darin, den bestmöglichen Kompromiss zwischen der ionischen und elektrischen Leitfähigkeit zu finden.

1.6 Der Elektrolyt

Elektrolyte werden zur Realisierung des Ionentransfers zwischen den Elektroden in elektrochemischen Systemen eingesetzt. Neben einer ausreichenden ionischen Leitfähigkeit müssen Elektrolyte elektrisch isolieren sowie eine hohe elektrochemische Stabilität aufweisen.

Neben flüssigen Elektrolyten existieren für Lithium-Ionen-Batterien Polymerelektrolyte, die aufgrund ihrer schwereren Entflammbarkeit eine höhere Sicherheit aufweisen^[142]. Nachteilig erweist sich allerdings die geringere ionische Leitfähigkeit, resultierend in einer geringeren Hochstromfähigkeit^[142, 143]. Außerdem weist eine Elektrode für Lithium-Ionen-Batterien mit einem Polymerelektrolyten eine andere Struktur auf. Die Elektrode ist weitaus kompakter und es werden ionisch leitfähige Materialien in die Elektrode implementiert um den ionischen Kontakt zu gewährleisten^[144 - 146]. Deswegen wird nachfolgend auf eine detaillierte Darstellung von Fest- bzw. Gelelektrolyten verzichtet.

1.6.1 Klassische Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien

Klassische Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien bestehen aus einem Lösungsmittel und einem Li^+ -leitenden Salz (siehe Kapitel 1.4.1), wobei das Lösungsmittel folgende Anforderungen erfüllen sollte^[147]:

- i. hohe Dielektrizitätskonstante zur Lösung des Salzes in einer ausreichenden Konzentration
- ii. geringe Viskosität zur Realisierung eines schnellen Li^+ -Transfers
- iii. chemisch inert gegenüber allen Zellkomponenten
- iv. Vorliegen im flüssigen Aggregatzustand in einem weiten Temperaturbereich
- v. Gewährleistung einer hohen Sicherheit
- vi. nicht toxisch
- vii. kostengünstig

Die oben genannten Anforderungen werden jedoch von keinem Lösungsmittel erfüllt, sodass üblicherweise Mischungen von mindestens zwei verschiedenen Lösungsmitteln benutzt werden. Hierbei werden hauptsächlich organische Carbonate verwendet, die in Abbildung 1-16 gezeigt sind.

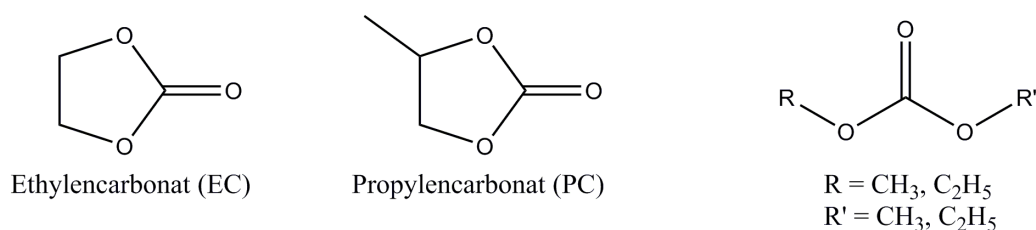


Abbildung 1-16: Lösungsmittel für klassische Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien

Zyklische Carbonate weisen eine hohe Dielektrizitätskonstante auf. Propylencarbonat (PC) liegt darüber hinaus über einen weiten Temperaturbereich im flüssigen Aggregatzustand vor, sodass dieses Lösungsmittel prädestiniert für die Anwendung als Elektrolyt ist. Allerdings wird PC bei einem tiefen Potential reduktiv zersetzt, wobei jedoch keine stabile SEI (siehe Abbildung 1-9) gebildet wird. Vielmehr wird PC, beispielsweise in Graphit, cointerkaliert, resultierend in einer irreversiblen Zerstörung der Wirtsstruktur und einem enormen Kapazitätsverlust^[148]. PC wurde deswegen durch das bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegende Ethylencarbonat (EC) substituiert. EC wird zwar bei einem tiefen

Potential ebenso reduktiv zersetzt, aber die Zersetzungsprodukte bilden eine stabile SEI aus. Um EC bei Raumtemperatur verwenden zu können, wird dem zyklischen Carbonat eine spezifische Menge an einem linearen Carbonat zugesetzt, z. B. Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC) oder Ethylmethylcarbonat (EMC). Lineare Carbonate können infolge deren niedriger Dielektrizitätskonstante allerdings nicht als autarke Lösungsmittelkomponente fungieren^[147].

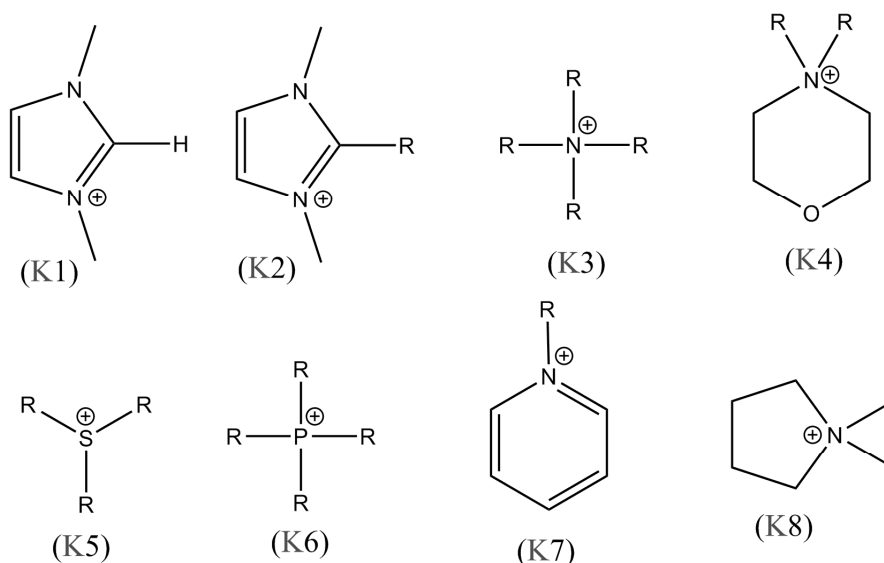
Die beschriebenen Mischungen erfüllen nahezu alle Anforderungen an Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien. Allerdings verursacht der geringe Flammpunkt sowie die hohe Flüchtigkeit ein erhebliches Gefahrenpotential^[149]. Innerhalb der letzten Dekade wuchs somit das Interesse am Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Elektrolytkomponente zur Erhöhung der Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien.

1.6.2 Ionische Flüssigkeiten als alternative Elektrolyte

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind bei Temperaturen von weniger als 100 °C vorliegende Salzschmelzen, die eine neuartige Klasse von Lösungsmitteln mit ionischem Charakter darstellen. Im Vergleich zu anorganischen Salzen, z. B. Natriumchlorid, NaCl oder Eisen(II)-sulfat, FeSO₄, werden durch geringere intermolekulare Anziehungskräfte, eine bessere Ladungsverteilung sowie eine geringere Symmetrie der Kationen bzw. Anionen die Schmelzpunkte drastisch reduziert. Durch die Wahl der funktionellen Gruppen der Kationen und Anionen können die gewünschten Eigenschaften der ILs gezielt eingestellt werden^[150]. Abbildung 1-17 zeigt einige Basismolekülstrukturen von Kationen und Anionen von ILs.

Für elektrochemische Anwendungen, speziell als Lösungsmittel von Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien, sind die bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegenden ILs von Bedeutung, so genannte „room temperature ionic liquids“ (RTILs). Durch den üblicherweise vernachlässigbaren Dampfdruck, der Nichtflüchtigkeit, der hohen Zersetzungstemperatur zwischen 300 und 500 °C sowie der Nichtentflammbarkeit von RTILs kann die Sicherheit von Lithium-Ionen-Batterien enorm erhöht werden. Ferner sind ILs durch eine hohe oxidative, elektrochemische Stabilität gekennzeichnet^[151, 152]. Nachteilig erweist sich im Vergleich zu den klassischen Elektrolyten die geringere reduktive Stabilität, eine höhere Viskosität und eine geringere ionische Leitfähigkeit.

Kationen



Anionen

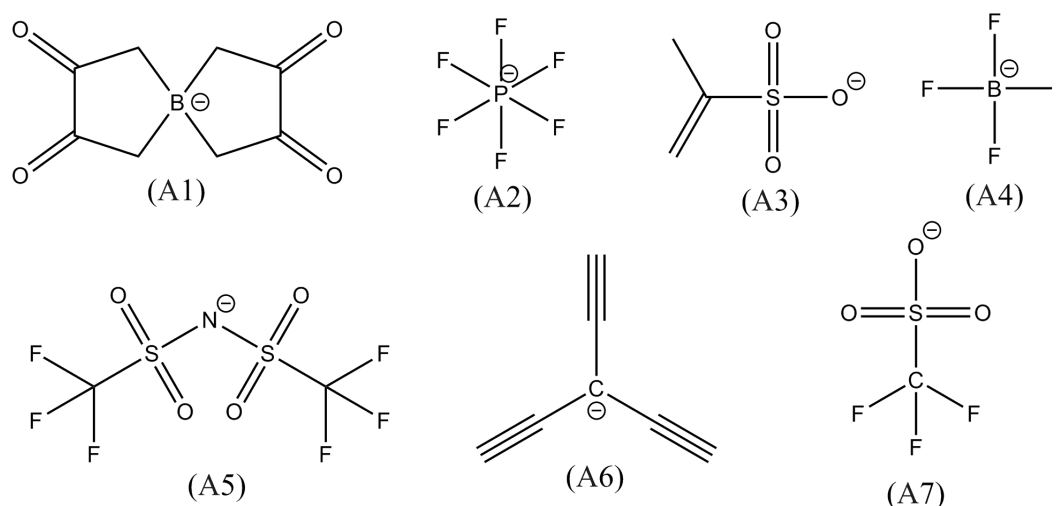


Abbildung 1-17: Struktur von Kationen und Anionen von ILs (K1 = 1,3-Dialkylimidazolium, K2 = 1,2,3-Trialkylimidazolium, K3 = Quartäres Ammonium, K4 = *N,N*-Dialkylmorpholinium, K5 = Sulfonium, K6 = Phosphonium, K7 = *N*-Alkylpyridinium, K8 = *N,N*-Dialkylpyrrolidinium, (R = Alkyl), A1 = Bis(2,3-dioxobutyl)borat, A2 = Hexafluorophosphat, A3 = Formylsulfonat, A4 = Tetrafluoroborat, A5 = Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid (TFSI), A6 = Tricyanomethanid, A7 = Triflat

Üblicherweise werden ILs ab einem Potential von weniger als 1,0 V vs. Li/Li⁺ reduktiv zersetzt, wobei sich im Vergleich zu klassischen Elektrolyten meistens keine stabile SEI ausbildet. Daraus resultiert ein Kapazitätsverlust während der Zyklisierung von Anoden, deren elektrochemisches Arbeitspotential tiefer als das reduktive Zersetzungspotential der

IL ist (z. B. Graphit). Durch den Zusatz von organischen Substanzen, z. B. EC oder Acrylnitril, wird allerdings ein stabiler SEI-Aufbau realisiert^[151, 153].

Die Viskosität von ILs ist üblicherweise ein bis zwei Zehnerpotenzen höher als die von klassischen Elektrolyten. Entsprechend der Regel von Walden hängt die Viskosität η_{Vis} direkt mit der ionischen Leitfähigkeit Λ nach Gleichung 1-35 zusammen:

$$\Lambda \propto \frac{1}{\eta_{Vis}} \quad \text{Gleichung 1-35}$$

Eine höhere Viskosität bewirkt somit eine geringere ionische Leitfähigkeit. Einerseits wird somit die Diffusion der Li^+ im Elektrolyten limitiert und andererseits wird die Benetzung der Elektrode mit dem Elektrolyten erschwert^[153, 154].

Hayashi et al. untersuchten beispielsweise Imidazolium-ILs in LiCoO_2/Li Halbzellen und stellten im Vergleich zu klassischen Elektrolyten eine geringere Entladekapazität fest. Die geringere Kapazität resultiert einerseits aus der limitierten ionischen Leitfähigkeit und andererseits aus der unzureichenden Benetzung der Elektrode mit Elektrolyt^[155]. Guerfi et al. variierten den Zellaufbau in Kombination mit LiFePO_4 -Elektroden und Pyrrolidinium-ILs. Durch eine spezielle Temperaturbehandlung der mit Elektrolyt benetzten Elektrode vor dem Einbau in die elektrochemische Zelle wird eine höhere Entladekapazität sowie ein höherer Coulomb-Wirkungsgrad als bei der bei Raumtemperatur benetzten Elektrode erzielt. Die Elektrode wird durch die Temperaturbehandlung besser benetzt, resultierend in einem besseren ionischen Kontakt. Dennoch wird im Gegensatz zu der Verwendung eines klassischen Elektrolyten eine weitaus geringere Hochstromfähigkeit festgestellt^[156]. Stefan et al. analysierten das Benetzungsverhalten verschiedener Separatoren sowie unterschiedlicher Elektroden mit Pyrrolidinium-ILs mittels Kontaktwinkelmessungen. Entgegen der Resultate von Guerfi et al. werden die Elektroden gut mit dem Elektrolyten benetzt, wobei die Separatoren schlechter benetzt werden^[157].

Insgesamt werden die physikochemischen Eigenschaften der ILs durch die Wechselwirkungen der Kationen sowie Anionen erheblich beeinflusst. Infolge der zahlreichen Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Molekülstrukturen von ILs sowie der hohen Bandbreite an Elektroden in Abhängigkeit des Aktivmaterials, des Binders sowie der Zusammensetzung ist ein direkter Vergleich verschiedener Literaturstellen nahezu unmöglich.

2. Motivation



Abbildung 2-1: Schematische Darstellung der Motivation dieser Arbeit

Abbildung 2-1 zeigt die grundlegenden Bestandteile einer Elektrode für Lithium-Ionen-Batterien: den Stromabnehmer, das elektrochemisch aktive Material, einen Binder und mindestens ein Leitfähigkeitsadditiv. Außerdem wird der Zusammenhang zwischen den auftretenden Wechselwirkungen innerhalb der Elektrode sowie zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten dargestellt, auf die nachfolgend detaillierter eingegangen wird.

Das Hauptziel dieser Arbeit besteht darin, die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Elektroden in Abhängigkeit des Stromabnehmers, des Binders und der Verdichtung zu untersuchen, um den Zusammenhang zwischen diesen Parametern zu verstehen. Ausgehend davon kann sowohl für die Anode als auch für die Kathode mindestens eine Elektrodenarchitektur vorgestellt werden, die den Anforderungen für kommerzielle Lithium-Ionen-Batterien gerecht wird.

Aufgrund der im Vergleich zu anderen Anodenmaterialien ausgezeichneten Hochstromfähigkeit, der Schnellladefähigkeit, der hohen Sicherheit, der geringen irreversiblen Kapazität sowie der außerordentlich hohen Zyklenstabilität wird das $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Anodenaktivmaterial gewählt (siehe Kapitel 1.2). Als Kathodenaktivmaterial dient das LiFePO_4 aufgrund der im Vergleich zu den Lithium-Metalloxiden geringeren Kosten, der besseren Umweltverträglichkeit, der höheren thermischen Stabilität, einer besseren Hochstromfähigkeit sowie der im Gegensatz zu $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ kommerziellen Verfügbarkeit (siehe Kapitel 1.3).

Es ist bekannt, dass bei Verwendung des kostengünstigen und leichten Aluminiums als Stromabnehmer der Elektronentransfer von der Beschichtung zum Metall durch die natürliche, elektrisch isolierende Passivschicht limitiert wird^[158]. Um diesen Elektronentransfer zu verbessern, wurden bereits Arbeiten zur Vorbehandlung des Stromabnehmers durchgeführt (siehe Kapitel 1.4). Allerdings weisen die in der Literatur beschriebenen Verfahren entweder hohe Produktionskosten^[116, 118, 119] oder giftige sowie teure Chemikalien für die jeweiligen Beschichtungen auf^[117, 123]. Um sowohl den elektrischen Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer zu verbessern als auch die Produktionskosten zu senken, wird in dieser Arbeit das in der Industrie etablierte Siebdruckverfahren zur Beschichtung von Metallfolien eingesetzt. Für diese Beschichtung werden hierbei umweltfreundliche und billige Chemikalien verwendet. Die Kombination dieser beiden Aspekte wurde bisher nicht für die Modifizierung von Stromabnehmer für Lithium-Ionen-Batterien realisiert. Um die Wechselwirkungen zwischen der Aktivmasse in Abhängigkeit des Bindersystems und des Stromabnehmers zu verstehen, werden umfangreiche physikalische, chemische sowie elektrochemische Analysenergebnisse vorgestellt.

Im Kapitel 1.5 wurde über die Struktur-Eigenschafts-Beziehung in Abhängigkeit des Binders, des Aktivmaterials und der Verdichtung berichtet (siehe Kapitel 1.5). Bisher wurde jedoch der Einfluss der Verdichtung auf wasserbasierte LiFePO_4 - bzw. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden nicht untersucht^[129, 134]. Es stellt sich somit die Frage, ob das Verdichten von LiFePO_4 - bzw. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit einem wasserbasierten Binder tatsächlich eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit bewirkt, oder ob vielmehr eine Beeinträchtigung des Li^+ -Transfers resultiert. Um diese Frage zu beantworten, wird in dieser Arbeit der Einfluss des Verdichtens auf wasserbasierte Elektroden systematisch untersucht. Als Vergleich dienen hierbei entsprechende PVDF-Elektroden. In Kombination mit der Analyse des Einflusses

verschiedener Stromabnehmer werden somit fundamentale Kenngrößen für die Elektrodenarchitektur ermittelt. Ausgehend von der elektrochemischen sowie physikalischen Charakterisierung werden Schlussfolgerungen hinsichtlich des elektrischen sowie des ionischen Kontaktes gezogen.

Einen weiteren Aspekt dieser Arbeit stellt die Wechselwirkung zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode dar. Untersuchungen mit ILs als Batterieelektrolyt wurden bisher auf die Molekülstrukturen mit den Kationen Imidazolium, quartäres Ammonium, Pyridinium oder Pyrrolidinium fokussiert^[153]. Durch die Interaktion des Sauerstoffs mit Li^+ und die daraus resultierende, gute Li^+ -Leitfähigkeit werden Morpholinium-ILs als Elektrolyt für Lithium-Ionen-Zellen vorgeschlagen^[159]. Diese sind ferner durch eine gute ionische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen, eine thermische Beständigkeit von über 400 °C sowie durch eine für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - bzw. LiFePO_4 -Elektroden ausreichende elektrochemische Stabilität charakterisiert^[159 - 162]. Durch die Einführung von alkyl-ether-funktionalisierten Kationen wird die Viskosität der ILs gesenkt und die ionische Leitfähigkeit erhöht^[163]. Die Funktionalität von Morpholinium-ILs wurde bereits in Energiespeichersystemen nachgewiesen, jedoch wurden diese bisher nicht in Lithium-Ionen-Batterien getestet^[164, 165]. Basierend auf diesen Recherchen wird die Funktionalität von *N*-Methoxyethyl-*N*-methyilmorpholinium TFSI als Lösungsmittel für Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien bewertet. Ferner wird in Anlehnung an die Untersuchungen von Galinski et al. sowie von Guerfi et al. der Einfluss der Zumischung an klassischen Elektrolyten zu der ionischen Flüssigkeit auf die Elektrodenbenetzung sowie auf das elektrochemische Verhalten ermittelt^[164, 166].

3. Experimenteller Teil

3.1 Elektrodenpräparation

3.1.1 Verwendete Materialien

Als Stromabnehmer für die Anode sowie für die Kathode fungierte die kommerziell verfügbare Aluminiumfolie des Herstellers Alujet Universal mit einer Dicke von 30 μm . Ferner wurde eine Kupferfolie der Carl Schlenk AG mit einer Dicke von 15 μm für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden verwendet.

Die eingesetzten Materialien für die Vorbehandlung der Stromabnehmer sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Materialien für die Vorbehandlung der Stromabnehmer

Name	Funktion	Spezifikation	Hersteller
Kaliumhydroxid KOH	Ätzmittel	AnalaR NORMA-PUR [®] (zur Analyse)	VWR BDH Prolabo [®]
Natrium-Carboxymethylcellulose	Binder	Walocel TM CRT 2000 PA	Dow Chemical [®]
Ruß (CB)	Leitfähigkeitsadditiv	Super-P Li TM	Timcal
Graphen-Nanoplättchen (GnP)	Leitfähigkeitsadditiv	xGnP [®] M-25	XG Sciences
Wasser	Lösungsmittel	Reinstwasser	Vom Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik in Duisburg (ZHO) bezogen
2-Propanol	Lösungsmittel	AnalaR NORMA-PUR [®] (zur Analyse)	VWR BDH Prolabo [®]
Ethan-1,2-diol	Lösungsmittel	Zur Analyse	Mallinckrodt Baker

Die Rußpartikel weisen eine durchschnittliche Primärpartikelgröße von 40 nm auf. GnP sind durch eine durchschnittliche Dicke von 6 nm mit einer lateralen Ausdehnung von 25 μm charakterisiert.

Die verwendeten Chemikalien für die Aktivmassen sind in Tabelle 3-2 zusammengefasst.

Tabelle 3-2: Chemikalien für die Aktivmassen (m.-% = Masseprozent)

Name	Funktion	Spezifikation	Hersteller
Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	Aktivmaterial	Lifepower [®] T2	Clariant
Lithiumeisenphosphat LiFePO_4	Aktivmaterial	Lifepower [®] P1	Clariant
Lithiumeisenphosphat LiFePO_4	Aktivmaterial	Lifepower [®] P2	Clariant
Lithiumeisenphosphat LiFePO_4 (nLFP)	Aktivmaterial	Nanoskalig ^[167]	AG Dr. Wiggers (Universität Duisburg-Essen)
Ruß	Leitfähigkeitsadditiv	Super-P Li TM	Timcal
PVDF	Binder	Solef [®] 1013	Solvay Solexis
Na-CMC	Binder	Walocel TM CRT 2000 PA	Dow Chemical [®]
PAA	Binder	25 m.-% gelöst in Wasser, Molgewicht: 240.000 g·mol ⁻¹	Alfa Aesar [®]
NMP	Lösungsmittel	Acro Seal [®] , Extra dry (Wassergehalt < 50 ppm)	Acros Organics
Ethanol	Lösungsmittel	AnalaR NORMA- PUR [®] (zur Analyse)	VWR BDH Prolabo [®]
Wasser	Lösungsmittel	Reinstwasser	Vom ZHO bezogen

Das kommerziell verfügbare $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ des Typs T2 hat eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit einem durchschnittlichen Durchmesser (D_{50}) von ca. 9 μm , wobei die größeren Partikel überwiegen. Die kommerziell verfügbaren Lithiumeisenphosphate sind mit einer elektrisch leitfähigen Kohlenstoffschicht ummantelt, wobei der Kohlenstoffgehalt zwischen 2 und 3 Masseprozent (m.-%) beträgt. Das P1-Material besitzt eine Primärpartikelgröße von 3,5 μm und das P2-Material hat eine Primärpartikelgröße zwischen 0,5 - 1 μm . Das von der AG Dr. Wiggers hergestellte LiFePO_4 weist eine Primärpartikelgröße von ca. 30 nm und einen Kohlenstoffgehalt von ca. 7 m.-% auf.

3.1.2 Elektrodenherstellung

3.1.2.1 Vorbehandlung der Stromabnehmer

Um den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Aluminiums auf das elektrochemische Verhalten von Lithium-Ionen-Batterien zu evaluieren, wurde Aluminium zunächst mit einer 2-molaren KOH-Lösung bei Raumtemperatur für fünf Minuten geätzt, um die natürliche Passivschicht des Aluminiums anzugreifen.

Außerdem wurde zur Oberflächenmodifizierung der Stromabnehmer Aluminium- bzw. Kupferfolie mit einer elektrisch leitfähigen Paste (Primerpaste oder Haftvermittlerpaste) auf Wasserbasis beschichtet. In Abbildung 3-1 ist die Herstellung der beschichteten Metallfolien schematisch dargestellt.

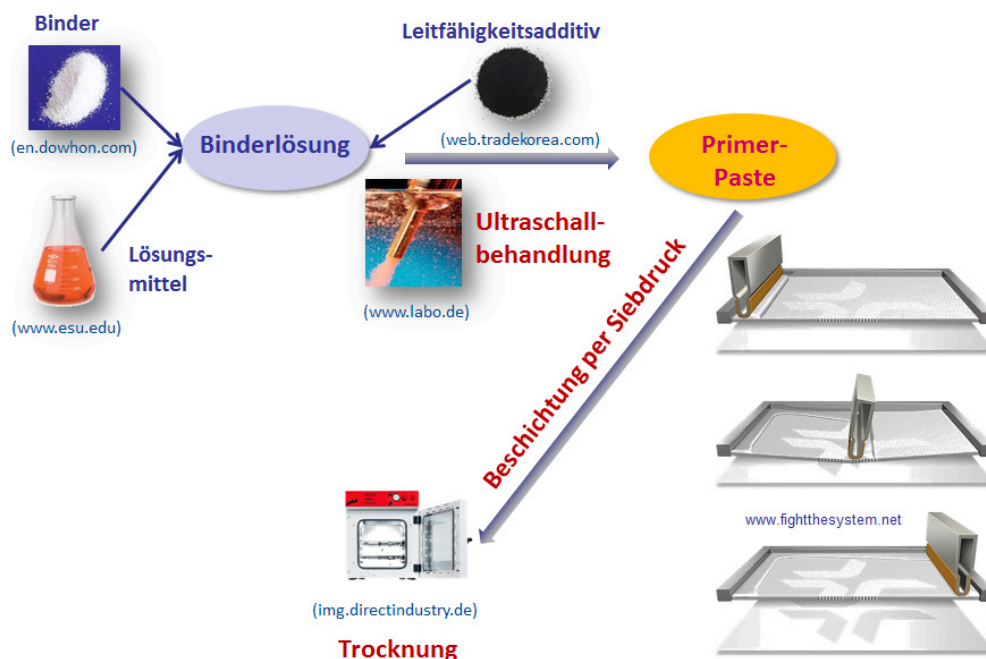


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Herstellung der Kohlenstoffbeschichtung für die Stromabnehmer mit einem Siebdruckverfahren

Zu Beginn wird Na-CMC in einem geeigneten Lösungsmittel unter magnetischem Rühren gelöst. Für die Verwendung von Ruß (CB) als Leitfähigkeitsadditiv dient Wasser als Lösungsmittel. Allerdings wird keine homogene Paste unter der Verwendung von Graphen-Nanoplättchen (GnP) in einer rein wasserbasierten Suspension erhalten. Deshalb wird Was-

ser durch ein Lösungsmittelgemisch, bestehend aus 53 m.-% Wasser, 42 m.-% 2-Propanol und 5 m.-% Ethan-1,2-diol substituiert. Danach wird das Leitfähigkeitsadditiv hinzugefügt. Zur Realisierung einer homogenen Verteilung des Leitfähigkeitsadditives in der Binderlösung wird die Suspension mit einem Ultraschallhomogenisator von Branson (Typ S-450D) dispergiert. Die so erhaltenen Primerpasten werden mit einer Siebdruckmaschine des Typs E1-II von Ekra (Asys Group) auf die Stromabnehmer appliziert. Für die Ruß-Paste wird ein Sieb der KOENEN GmbH (Maschenweite: 54 µm, Nassfilmdicke: 18 µm) und für die GnP-Beschichtung ein Sieb desselben Herstellers (Maschenweite: 90 µm, Nassfilmdicke: 31 µm) verwendet. Eine Siebvariation ist infolge der unterschiedlichen Partikelmorphologie der Leitfähigkeitsadditive notwendig.

Im Folgenden wird das Prinzip des angewandten Siebdruckverfahrens erklärt (siehe Abbildung 3-1). Die Stromabnehmer (Substrat) werden unterhalb des Siebes per Unterdruck fixiert. Nach dem Auftrag der Paste auf das Sieb werden die Maschen mit einer Flutrakel gefüllt. Nach dem Wechsel der Flut- auf eine Druckrakel wird die Paste mit der Druckrakel durch das Sieb gedrückt und auf den Stromabnehmer transferiert, wobei das Sieb das Substrat nicht berührt. Nach dem Druckvorgang werden die beschichteten Substrate im Vakuum bei einer Temperatur von 170 °C für 12 Stunden getrocknet. Tabelle 3-3 zeigt die Zusammensetzung und die Herstellungsparameter der unterschiedlichen Haftvermittler.

Tabelle 3-3: Zusammensetzung der Haftvermittler sowie Zusammenfassung der Herstellungsparameter, die Prozentangaben beziehen sich auf Masseprozent

Zusammensetzung	Feststoffanteil	Parameter / Ultraschallbehandlung
83 / 17 (Ruß/Na-CMC)	13 %	12 min bei einem Leistungseintrag von 60 W
83 / 17 (GnP/Na-CMC)	9 %	2 min bei 50 W, 2 min bei 65 W und 6 min bei 95 W Leistungseintrag

3.1.2.2 Beschichtungsprozess / Verdichtung

Die Elektrodenpräparation ist in Abbildung 3-2 dargestellt. In Anlehnung an die Arbeiten von Kim et al. bzw. von Lee et al. wird eine Abfolge mehrerer Prozessschritte für die Pastenherstellung gewählt^[126, 168].



Abbildung 3-2: Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation

Zu Beginn wird der Binder in einem geeigneten Lösungsmittel unter permanentem, magnetischem Rühren gelöst. Die Lösungsmittelmenge beträgt zwischen 10 und 25 ml. Zu der Binderlösung wird anschließend Ruß hinzugefügt und mittels Ultraschall für 6 min bei einer Leistung von 35 W dispergiert. Zu der Binder-Ruß-Matrix wird das Aktivmaterial gegeben und per Ultraschall für 2 min bei 35 W dispergiert. Im Anschluss erfolgt eine Vermischung der Komponenten innerhalb 1 h mit einem Turbomischer von Kinematica (Typ: Polytron® 10-35 GT) bei einer Drehzahl von 10.000 min^{-1} . Während der Dispergierung wird das Probengefäß mit einem Eis / Kochsalzgemisch gekühlt. Die so erhaltenen Pasten werden mit einer justierbaren Rakel von Olbrich know how (Typ UO-2325) mit Hilfe eines automatischen Filmziehgerätes (Sheen Instruments, Typ: 1133 N) mit einer Geschwindigkeit von $50 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ auf die Stromabnehmer appliziert. Die Elektroden werden schlussendlich bei $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für 12 h unter Vakuum getrocknet.

Die Elektrodenpräparation mit dem nanoskaligen LiFePO_4 wurde aufgrund der geringen verfügbaren Menge (ca. 2 g) des Aktivmaterials angepasst. Zunächst wird das Aktivmaterial mit Ruß in einem Achatmörser vermengt. Zu der Feststoffmischung wird die Binderlösung (Volumen: ca. 1 ml) hinzugefügt. Die Ultraschallbehandlung erfolgt bei einer Leistung von 5 W für 2 min. Danach wird die Suspension mit einem Turbomischer innerhalb

1 h bei einer Drehzahl von 10.000 min^{-1} homogenisiert. Die Beschichtung sowie die Trocknung erfolgt analog zur bereits beschriebenen Vorgehensweise.

Die nachträgliche Modifizierung der Elektrodenstruktur kann generell mit einer axialen Presse oder mit einem Kalandrierer realisiert werden. Beim axialen Pressen wird die Probe zwischen zwei Metallkörper fixiert und zwischen den Metallstücken wird eine konstante Kraft angelegt. Beim Kalandrieren erfolgt eine dynamische Verdichtung der Probe zwischen zwei gegeneinander laufende Metallwalzen. Der Abstand zwischen den Walzen wird hierbei genau justiert (siehe Abbildung 3-2). Zur Einstellung des Abstandes zwischen den Rollen muss die Beschichtungsdicke exakt ermittelt werden. Die Elektroden werden entweder mit einer Heißpresse von Vogt-Labormaschinen (Typ LaboPress P 300 S Prog.) für 10 min bei $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer definierten Kraft axial gepresst oder mit einem Kalandrierer von Saueressig (Sonderanfertigung) komprimiert. Hauptsächlich wurden die Elektroden allerdings gepresst, weil der Schritt der fehlerbehafteten Schichtdickenmessung übersprungen werden kann, resultierend in einer besseren Reproduzierbar- und Vergleichbarkeit von verschiedenen Versuchsreihen.

Um die Presskraft zu parametrisieren, wurden zunächst Elektroden mit einer Fläche von ca. 75 cm^2 bei einer Kraft von 300 bzw. 500 kN (Maximalkraft der Maschine) gepresst und elektrochemisch vermessen. Hierbei entspricht eine Kraft von 300 kN einem Druck von 0,39 kbar und eine Kraft von 500 kN einem Druck von 0,65 kbar. Abbildung 3-3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Entladekapazität und den Verdichtungsparametern.

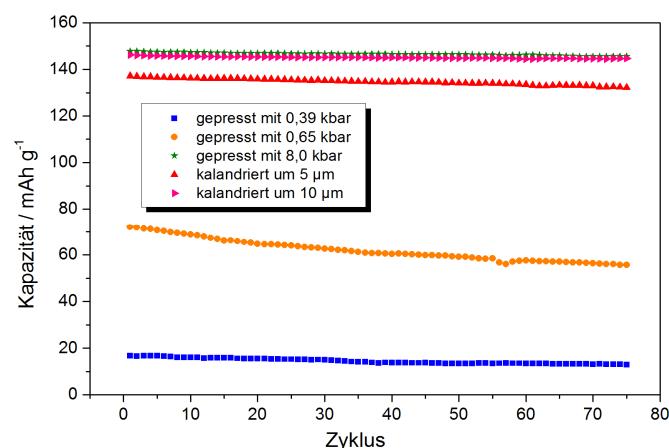


Abbildung 3-3: Einfluss der Verdichtungsparameter auf die Entladekapazität einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (siehe Kapitel 4.2.1)

Um das elektrochemische Verhalten von gepressten und kalandrierten Elektroden miteinander vergleichen zu können, werden die Elektroden zunächst auf einen Durchmesser von 12 mm (siehe Kapitel 3.2.2) angepasst und anschließend maximal sechs kreisrunde Elektroden gleichzeitig gepresst.

Somit wird laut Gleichung 3-1 der Pressdruck p durch Verringerung der Fläche A mit konstanter Presskraft F erhöht.

$$p = \frac{F}{A} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Die Kapazität von derart gepressten Elektroden ist somit mit denen von kalandrierten Elektroden vergleichbar (siehe Abbildung 3-3, 8,0 kbar). Um den Einfluss der Verdichtung auf die Struktur-Eigenschafts-Beziehung zu bewerten, wird im Rahmen dieser Arbeit der Pressdruck zwischen 1,0 und 11 kbar variiert.

Um den Einfluss der Verdichtung auf die Mikrostruktur zu bewerten, wurde die Verteilung der Porenradien mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt (siehe Kapitel 3.3.3). Hierfür wird eine Probenmenge von ca. 800 mg benötigt. Das Gewicht einer Elektrode liegt zwischen 11 und 20 mg. Um eine ausreichende Menge an der verdichteten Probe unter adäquatem Arbeitsaufwand zur Verfügung zu stellen, wurden einige Elektroden kalandriert.

Alle Elektroden werden vor dem Zellbau bei 90 °C unter Vakuum für 24 h getrocknet.

3.1.3 Elektrodenformulierungen

Die Elektrodenformulierungen sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst.

Tabelle 3-4: Zusammensetzung der hergestellten Elektroden (% = Masseprozent)

Aktivmaterial	Ruß	Binder	Lösungsmittel	Feststoffanteil
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (90 %)	5 %	PVDF (5 %)	NMP	33 %
		Na-CMC (5 %)	Wasser / Ethanol (80 % / 20 %)	40 %
		PAA (5 %)	Wasser, Wasser / Ethanol (80 % / 20 %)	46 %

Aktivmaterial	Ruß	Binder	Lösungsmittel	Feststoffanteil
LiFePO ₄ P2 (86 %)	7 %	PVDF (7 %)	NMP	38 %
LiFePO ₄ P2 (88 %)	7 %	Na-CMC (5 %)	Wasser, Wasser / Ethanol (50 % / 50 %)	38 %
LiFePO ₄ P2 (88 %)	7 %	PAA (5 %)	Wasser / Ethanol (10 % / 90 %)	40 %
LiFePO ₄ P2 (88 %)	7 %	PAA (5 %)	Wasser / Ethanol (80 % / 20 %)	42 %
LiFePO ₄ P1 (88 %)	7 %	PAA (5 %)	Wasser / Ethanol (80 % / 20 %)	42 %
LiFePO ₄ nLFP (88 %)	7 %	PAA (5 %)	Wasser / Ethanol (80 % / 20 %)	40 %

3.2 Zellbau

3.2.1 Verwendete Materialien

In Tabelle 3-5 sind die Chemikalien für den Zellbau aufgelistet. Als Standardelektrolyt dient 1 M LiPF₆ // EC / DMC (1 / 1).

Tabelle 3-5: Chemikalien für den Zellbau, das Verhältnis der Lösungsmittelkomponenten des Standardelektrolyten ist auf die Masse bezogen

Name	Funktion	Spezifikation	Hersteller
Lithiumfolie	Elektrode	Electrochemical grade, Dicke: 100 µm	Chemetall
1 M LiPF ₆ // EC / DMC (1 / 1)	Elektrolyt	Powerlyte™	Ube Industries, Ltd.
Li TFSI	Leitsalz	99,95 % trace metal basis	Sigma Aldrich®
<i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methylmorpholinium TFSI	Elektrolyt	Zur Synthese	Merck
Polypropylen-Vlies	Separator	FS 2190	Freudenberg

3.2.2 Aufbau der Zelle

Es wurden sogenannte T-Zellen von Swagelok® in einer Dreielektrodenanordnung für elektrochemische Analysen verwendet, die in Abbildung 3-4 schematisch darstellt sind.

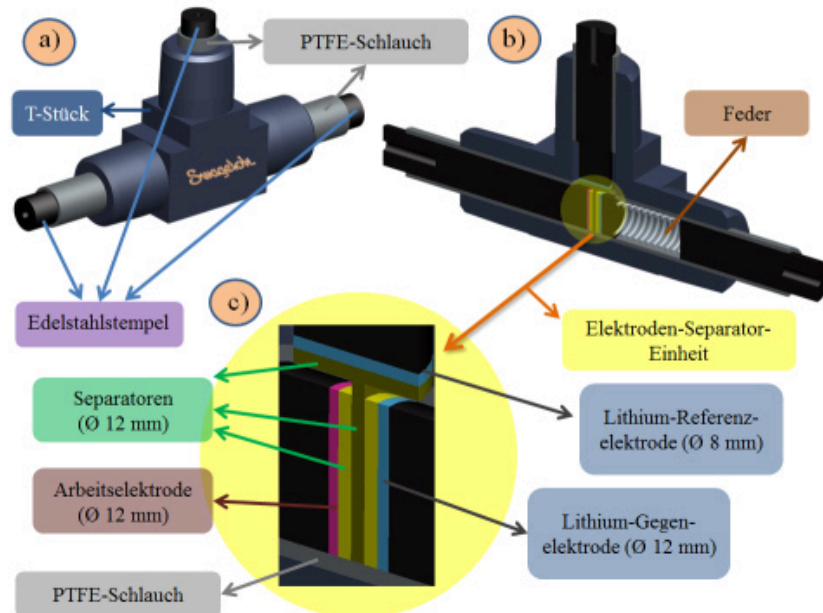


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau der verwendeten T-Zelle: a) Außenansicht, b) Querschnitt und c) Vergrößerung der Elektroden-Separator-Einheit

Die Arbeitselektrode (AE) wird per Laserschneidverfahren mit einem Gerät von LPKF Laser & Electronics AG (Typ MicroLine 1120 P) auf einen Durchmesser von 12 mm zugeschnitten. Als Gegen (GE)- bzw. Referenzelektrode (RE) dient eine Lithiumfolie mit einem Durchmesser von 12 bzw. 8 mm. Zwischen der AE und der GE werden sechs mit Elektrolyt getränkte Separatoren positioniert und auf die RE werden zwei mit Elektrolyt getränkte Separatoren gelegt. Damit der ionische Kontakt der RE gewährleistet wird, wird ein Separator der Elektroden-Separator-Einheit in Richtung der RE versetzt (siehe Abbildung 3-4 c)). Edelstahlstempel dienen als Stromabnehmer zum elektrischen Anschluss an das Batterietestsystem. Um einen gleichmäßigen Anpressdruck der Elektroden im Zellgehäuse zu realisieren, wird eine Feder eingesetzt. Zur elektrischen Isolation zwischen den Edelstahlstempeln und dem Swagelok®-Gehäuse wird ein Schlauch aus Polytetrafluorethylen verwendet. Die Zellen werden in einer mit Argon gefüllten Glovebox von MBraun (Typ: Uni Lab) assembliert.

3.3 Physikalische Charakterisierung

3.3.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um die Elektrodenmorphologie der hergestellten Elektroden zu charakterisieren, können bildgebende Verfahren eingesetzt werden. Das Auflösungsvermögen von klassischen Lichtmikroskopen liegt im Bereich von 200 nm. Damit feine Konturunterschiede der Elektrodenmorphologie sichtbar gemacht werden können, werden in der modernen Strukturaufklärung Rasterelektronenmikroskope mit einer lateralen Auflösung von bis zu 3 nm verwendet^[169].

Auf die zu untersuchende Probe wird ein Elektronenstrahl fokussiert. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen sind in Abbildung 3-5 gezeigt.

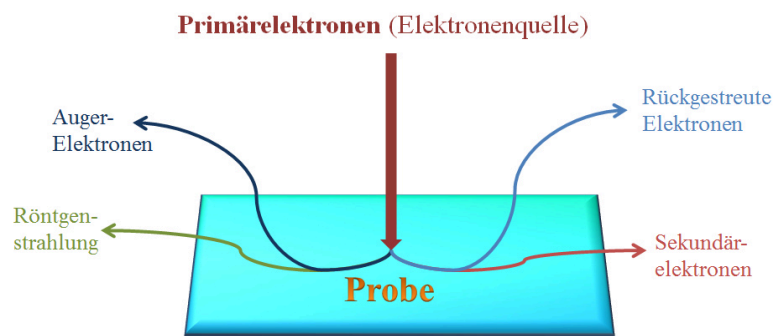


Abbildung 3-5: Wechselwirkungen beim Auftreten eines Elektronenstrahls auf eine Probe

Grundsätzlich können durch den Elektronenbeschuss der Probenoberfläche Röntgenstrahlen, Auger-Elektronen, Sekundärelektronen sowie rückgestreute Elektronen mit jeweiligen Detektoren nachgewiesen und ausgewertet werden. Hierbei dienen die Sekundärelektronen zur Aufklärung der Morphologie der Probe.

Die Morphologie der hergestellten Elektroden wurde von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. A. Lorke und der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Janek der Justus-Liebig Universität Gießen mit verschiedenen Geräten aufgenommen.

3.3.2 Bestimmung der Oberflächentopologie von Stromabnehmern

Die Oberflächentopologie der Stromabnehmer wurde zusätzlich mit einem konfokalen Weißlichtmikroskop des Herstellers Nanofocus (Typ: μ surf custom) untersucht. Abbildung 3-6 zeigt die prinzipielle Funktionsweise des Konfokalmikroskops^[170].

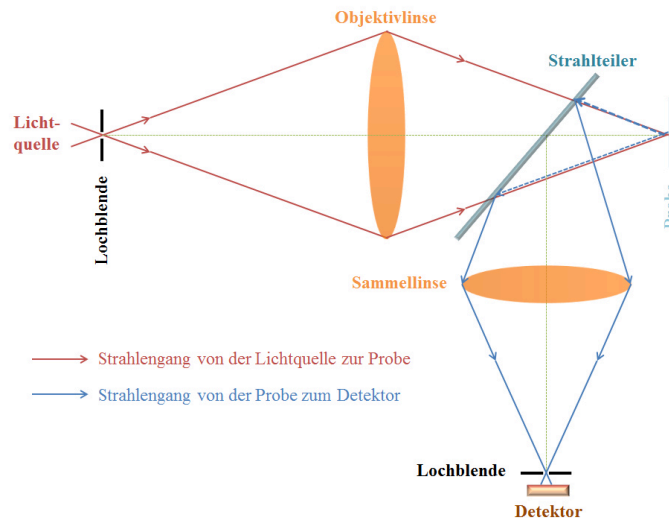


Abbildung 3-6: Prinzipielle Funktionsweise eines konfokalen Mikroskops, die schematische Darstellung wurde anhand der Monographie von Gu erstellt^[170]

Das Licht der Lichtquelle wird durch eine Lochblende geführt, um eine punktförmige Lichtquelle zu erhalten. Diese Lichtquelle wird anschließend über eine Objektivlinse auf die Probe gelenkt. Von der Probe wird das rückgestreute Licht über einen Strahlteiler zu einer Sammellinse und über eine weitere Lochblende zum Detektor geleitet. Durch die Versuchsanordnung wird das Streulicht außerhalb der Fokusebene der Probe ausgeblendet. Die punktförmige Lichtquelle beleuchtet im Vergleich zum klassischen Lichtmikroskop nicht die gesamte Probe. Um nun eine vollständige dreidimensionale Abbildung der Probe zu erzeugen, wird der Punktsensor sowohl in x,y-Richtung als auch entlang der z-Achse über die Probe gerastert. Die laterale Auflösung beträgt ca. $0,3\ \mu\text{m}$ und die vertikale Auflösung ca. $1\ \text{nm}$.

Neben der Darstellung der Oberflächentopologie wird das Verhältnis zwischen der geometrischen und der gestreckten Oberfläche mit der mitgelieferten Software bestimmt. Das Verhältnis dieser Oberflächen kann als Maß für die Oberflächenrauigkeit aufgefasst werden.

3.3.3 Quecksilberporosimetrie

Die Makroporenstruktur von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien wurde in Abhängigkeit der Verdichtung mittels Quecksilberporosimetrie ermittelt. Hierbei wird das flüssige Quecksilber in die zu analysierende Probe gepresst. Damit das Quecksilber in die Poren der vorher evakuierten Proben eindringen kann, wird ein Überdruck Δp angelegt. Der Zusammenhang zwischen der Porengröße und dem angelegtem Druck verhält sich umgekehrt proportional. Ausgehend von der Modellvorstellung von parallel zylindrisch geformten Poren kann die Porengröße mittels der Washburn-Gleichung berechnet werden^[171]:

$$d_{pore} = -\frac{4\sigma}{\Delta p} \cos\theta \quad \text{Gleichung 3-2}$$

Hierbei ist d_{pore} der Porendurchmesser, σ die Oberflächenspannung des Quecksilbers und θ der Kontaktwinkel zwischen Quecksilber und der Probe (in der Regel wird ein Kontaktwinkel θ zwischen 130° und 140° ^[171] angenommen). Das in Abhängigkeit des Druckes eingeströmte Volumen des Flüssigmetalls wird gemessen, wobei dieses Volumen das Gesamtvolumen aller zugänglichen Poren darstellt.

Die Ermittlung der Porenstruktur wurde am Institut für Materialwissenschaft (AK Prof. Dr. D. Lupascu) der Universität Duisburg-Essen bzw. am Lehrstuhl für chemische Reaktionstechnik (AK Prof. Dr. P. Wasserscheid) der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

3.3.4 Bewertung der Benetzung von Stromabnehmern und Elektroden

Die Benetzung der Stromabnehmer mit den Elektrodenpasten bzw. von Elektroden mit Elektrolyt wurde mittels der Messung der Oberflächenspannung und des Kontaktwinkels bewertet. Hierfür werden Modellbinderlösungen mit einer Konzentration von 1 m.-% in dem Lösungsmittel erstellt. Die Oberflächenspannung der Binderlösungen wurde mit einem Goniometer von Dataphysics (Typ: OCA 20) bei Raumtemperatur ermittelt. Der Kontaktwinkel zwischen den unterschiedlichen Substraten (Elektrode, Separator) und verschiedenen Flüssigkeiten (Binderlösungen, Elektrolyte) wurde mit demselben Gerät gemessen.

Die Oberflächenspannung wurde in dieser Arbeit mit der Methode des hängenden Tropfens gemessen, die in Abbildung 3-7 schematisch dargestellt ist.

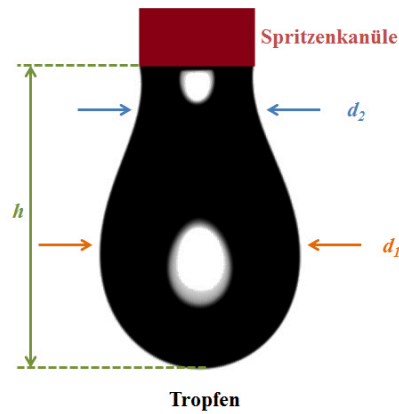


Abbildung 3-7: Messprinzip des hängenden Tropfens, die Hauptdurchmesser des Tropfens werden durch d_1 und d_2 beschrieben, h ist die absolute Höhe des Tropfens

Hierbei wird die exakte Tropfengeometrie der zu untersuchenden Flüssigkeit beim Austritt von einer Spritzenkanüle mit einem Außendurchmesser von 2 mm kurz vor dem Abreißen des Tropfens mittels eines Kamerasystems erfasst. An diesem Punkt steht die Schwerkraft des Tropfens mit der Oberflächenspannung im Gleichgewicht. Die Schwerkraft einer Flüssigkeit wird durch den hydrostatischen Druck Δp nach Gleichung 3-3 beschrieben:

$$\Delta p = h g \rho_{\text{Flüssigkeit}} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

Dabei ist h die Höhe des Tropfens, g die Erdbeschleunigung und $\rho_{\text{Flüssigkeit}}$ die Dichte der Flüssigkeit.

Die Oberflächenspannung des Tropfens ist durch die Laplace-Gleichung definiert:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{2}{d_2} + \frac{2}{d_1} \right) \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Hierbei ist Δp der kapillare Krümmungsdruck, d_1 und d_2 sind die Hauptdurchmesser des Tropfens und σ ist die Oberflächenspannung.

Durch Gleichsetzen von Gleichung 3-3 mit Gleichung 3-4 wird nun die Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit berechnet^[172]:

$$\sigma = h g \rho_{\text{Flüssigkeit}} \cdot \left(\frac{2}{d_2} + \frac{2}{d_1} \right)^{-1} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde die Methode des liegenden Tropfens angewandt, die in Abbildung 3-8 gezeigt ist.

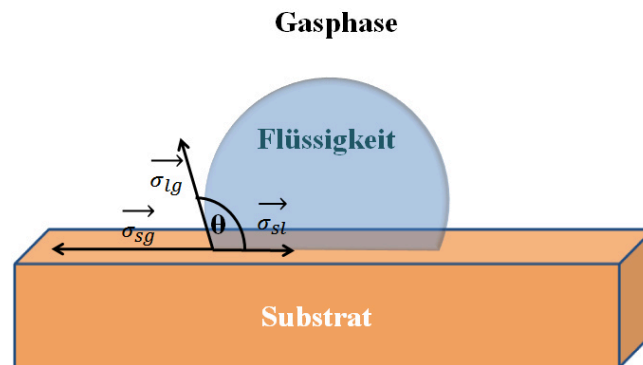


Abbildung 3-8: Darstellung der Grenzflächen zwischen einem liegenden Tropfen, einem Festkörpersubstrat und der Gasphase, θ ist der Kontaktwinkel zwischen der flüssigen und der festen Phase, die Indizes der Vektoren von der Grenz- bzw. Oberflächenspannung zwischen den verschiedenen Phasen bedeuten: lg = Oberfläche zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase, sg = Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase, sl = Grenzfläche zwischen der Flüssig- und der Festphase, Rekonstruktion der schematischen Darstellung nach der Vorlage von Dörfler^[172]

Es wird ein Tropfen der entsprechenden Lösung auf das Substrat aufgebracht und der Kontaktwinkel θ zwischen der flüssigen (l) und der festen (s) Phase gemessen. Der Zusammenhang der Vektoren ist gemäß Gleichung 3-6 gegeben durch:

$$\sigma_{sg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta \quad \text{Gleichung 3-6}$$

Da die Grenzflächenspannung σ_{sl} im Gegensatz zu der Oberflächenspannung σ_{lg} experimentell meistens nicht zugänglich ist, wird zur Quantifizierung der Benetzung von Festkörpern mit flüssigen Phasen eine neue Größe, die Benetzungsspannung σ^B , eingeführt^[172]:

$$\sigma^B = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \theta \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Die Benetzungsspannung kann somit positive sowie negative Werte annehmen. Beträgt der Kontaktwinkel 0° spricht man von einer vollständigen Benetzung, ist der Winkel kleiner als 90° wird eine partielle Benetzung erzielt, bei einem Winkel $\geq 90^\circ$ wird eine unvollständige bzw. keine Benetzung detektiert und ein Kontaktwinkel von 180° impliziert eine absolute Nichtbenetzbarkeit.

3.4 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemische Charakterisierung wurde in einer Dreielektrodenanordnung (siehe Abbildung 3-4) durchgeführt. Zur Vermeidung einer Potentialverschiebung durch das Fließen hoher Ströme zwischen der AE und der GE erfolgt die Potentialmessung zwischen der RE und der AE, wobei die RE hochohmig an das Analysegerät angeschlossen wird^[173]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden alle angegebenen Potentiale auf eine Lithium-RE (vs. Li/Li^+) bezogen und in der Einheit mV angegeben. Der Strom wird zwischen der AE und der GE gemessen.

3.4.1 Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammetrie oder Dreieckspannungsmethode ist eine leistungsfähige Methode zur Aufklärung von Mechanismen, der Detektion von Nebenreaktionen und zur Bewertung der Kinetik von elektrochemischen Redoxreaktionen. Zur Aufnahme eines Zyklovoltammogramms (CV) wird an eine elektrochemische Zelle ein dreiecksförmiger Potential-Zeit-Verlauf aufgeprägt und der resultierende Strom gemessen. Abbildung 3-9 zeigt den Potential-Zeit-Verlauf des CVs einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode.

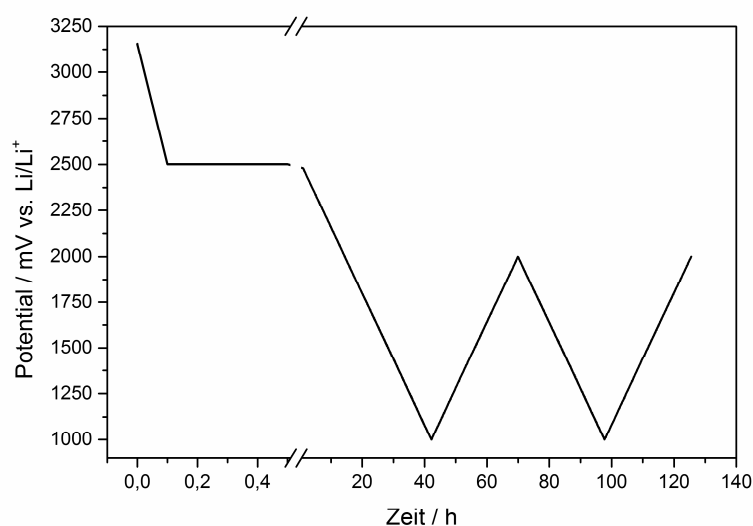


Abbildung 3-9: Potential-Zeit Verlauf eines CVs von einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode

An die Messzelle wird zunächst solange ein konstantes, spezifisches Potential angelegt bis sich das dynamische Gleichgewicht eingestellt hat (der Strom nähert sich $0 \mu\text{A}$ an). Ansch-

ließend wird das Potential mit einer konstanten Vorschubgeschwindigkeit $v = 10 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ bis zu einem Umkehrpotential variiert. Nach der Potentialumkehr wird das Potential bis zu einem zweiten Umkehrpotential geändert. Um einen zweiten Zyklus aufzunehmen wird anschließend das Potential zwischen den beiden Umkehrpotentialen zyklisiert (siehe Tabelle 3-6). Laut IUPAC-Nomenklatur wird einem positiven Strom eine Oxidation und einem negativen Strom eine Reduktion zugeordnet. Durch die Potentialumkehr können somit die Redoxreaktionen an den entsprechenden Elektroden bewertet werden.

Den resultierenden Strömen an Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien werden generell Lithiumein- oder -auslagerungsreaktionen sowie Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten zugeordnet. Ferner kann anhand der Form des Strompeaks eine Aussage zur Reaktionskinetik getroffen werden. Zur Bewertung der Reversibilität der elektrochemischen Reaktionen werden die resultierenden Strompeaks nach der Zeit t gemäß Gleichung 3-8 integriert und somit die jeweils ausgetauschte Ladung quantifiziert:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} I dt \quad \text{Gleichung 3-8}$$

Hier ist Q die Ladung, t_1 die Anfangszeit des Strompeaks, t_2 die Endzeit des Strompeaks und I der Strom.

Tabelle 3-6 zeigt die Potentialgrenzen der untersuchten Materialien.

Tabelle 3-6: Potentialgrenzen für zykovoltammetrische Messungen der untersuchten Materialien

Material	Startpotential	Umkehrpotential 1	Umkehrpotential 2
Stromabnehmer	offene Zellspannung	1,0 V	2,0 V
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2,5 V	1,0 V	2,0 V
LiFePO_4	3,0 V	4,2 V	2,6 V
0,5 M Li TFSI // <i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methylmorpholinium TFSI	offene Zellspannung	4,2 V	1,0 V

Die elektrochemische Stabilität von 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ untersucht. Als AE und GE dienen hierbei Glaskohlenstoffelektroden.

CVs von LiFePO_4 - sowie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden wurden mit einem Batterietester (Basytec CTS Lab XL) aufgenommen. Die elektrochemische Beständigkeit von 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldmorpholinium TFSI wurde mit einem Potentiostaten von Princeton Applied Research (Typ EG & G 283) und das elektrochemische Verhalten von den Stromabnehmern wurde mit einem Potentiostaten von BioLogic (Typ: VMP 3) untersucht.

3.4.2 Galvanostatisches Zyklieren

Um die Zyklenbeständigkeit sowie die Hochstromfähigkeit einer Elektrode zu analysieren, wird an eine elektrochemische Zellen ein konstanter Strom angelegt und in einem für das elektrochemisch aktive Material spezifischen Potentialfenster ge- und entladen. Ein Zyklus beinhaltet jeweils ein Lade- sowie einen Entladevorgang. Abbildung 3-10 zeigt eine Lade- sowie Entladekurve einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode.

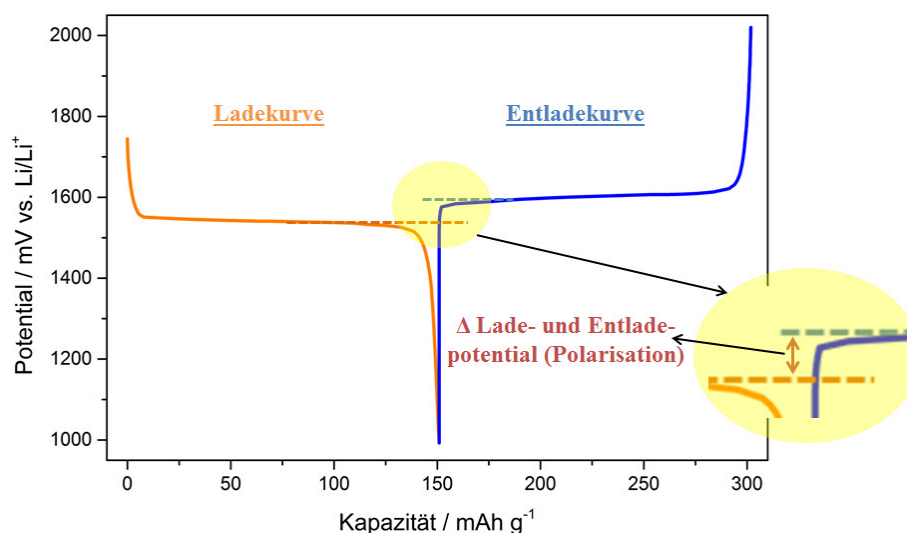


Abbildung 3-10: Lade- und Entladekurve von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bei 1 C

Das Potential wird gegen die Kapazität aufgetragen. Durch die Division der Entladekapazität durch die Ladekapazität wird der Coulomb-Wirkungsgrad berechnet. Neben der Lade- und Entladekapazität kann aus dieser Grafik das durchschnittliche Lade- sowie Entladepotential ermittelt werden. Die Differenz zwischen dem Lade- und dem Entladepotential, im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Polarisation bezeichnet, ist eine wichtige Kenngröße zur Bewertung der Reaktionskinetik. Ferner kann aus dieser Grafik die Energiedichte berechnet werden.

Die galvanostatische Zyklisierung erfolgte mit einem Batterietestgerät von Basytec (Typ: CTS Lab XL). Tabelle 3-7 zeigt den Standardprüfplan für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden. Das Ladeschlusspotential beträgt 1,0 V und das Entladeschlusspotential 2,0 V.

Tabelle 3-7: Standardprüfplan für die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden

Prozess	Zyklen / C-Rate									
Strom Laden	1xC/20	3xC/10	3xC/5	3xC/2	75x1 C	3x1 C	3x1 C	3x1 C	3x1 C	3xC/10
Strom Entladen	1xC/20	3xC/10	3xC/5	3xC/2	75x1 C	3x2 C	3x4 C	3x8 C	3x16 C	3xC/10

Tabelle 3-8 zeigt den Standardprüfplan für LiFePO_4 -Elektroden. Das Ladeschlusspotential beträgt 4,2 V und das Entladeschlusspotential 2,6 V.

Tabelle 3-8: Standardprüfplan für die LiFePO_4 -Elektroden

Prozess	Zyklen / C-Rate									
Strom Laden	2xC/20	2xC/10	2xC/5	2xC/2	75x1 C	3x1 C	3x1 C	3x1 C	3x1 C	3xC/10
Strom Entladen	2xC/20	2xC/10	2xC/5	2xC/2	75x1 C	3x2 C	3x4 C	3x8 C	3x16 C	3xC/10

Um eine vollständige Lithiumauslagerung aus LiFePO_4 zu erzielen, wird nach dem Konstant-Strom-Schritt ein Konstant-Potential-Ladeschritt bei 4,2 V eingefügt. In Verbindung mit der ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt wurde das Ladeschlusspotential auf 4,0 V reduziert (siehe Kapitel 4.4.4). Außerdem wurde der Einfluss des Abschaltladedepotentials auf das elektrochemische Verhalten von LiFePO_4 analysiert (siehe Kapitel 4.3.3).

Nach der Formierung aller elektrochemischen Zellen bei C/20 wird die praktische Entladekapazität ermittelt. Die angelegten Ströme der folgenden Schritte werden anschließend auf die gemessene Kapazität bei C/20 bezogen. Es ist außerdem erwähnenswert, dass die Zyklenanzahl bei C/20 mit der ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt erhöht wurde.

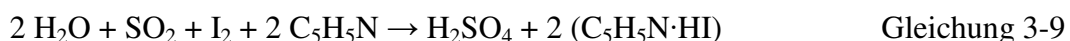
Die Zyklisierungsexperimente wurden pro Versuchsreihe mindestens zweimal wiederholt. Aus den jeweiligen Versuchen wurde der Durchschnitt für die Kapazität, für die Energiedichte sowie für die Polarisation gebildet.

3.5 Chemische Analyse

3.5.1 Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt von LiFePO_4 P2 wurde mit der von Karl Fischer^[174] entwickelten Methode gemessen und der Einfluss des Wassergehaltes von LiFePO_4 P2 auf das elektrochemische Verhalten untersucht (siehe Kapitel 4.3.3).

Die Bestimmung des Wassergehaltes basiert auf folgender Reaktion^[174]:



Bei einem Überschuss an Schwefeldioxid SO_2 wird Wasser quantitativ mit SO_2 und Iod umgesetzt. Die Base Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ dient zur Neutralisation der entstehenden Protonen. Sobald das Wasser aufgebraucht ist, wird ein Farbumschlag von gelb (Iodid) nach braun (das freie Iod) beobachtet. Durch die volumetrische Ermittlung des Iodverbrauchs kann somit der Wassergehalt der Probe errechnet werden.

Zur exakten Bestimmung eines Wassergehaltes im ppm-Bereich wird ein coulometrisches Verfahren eingesetzt, weil der Farbumschlag nur schwer zu erkennen ist^[175]. Hierbei wird ein Strom zwischen zwei Platin-Elektroden angelegt und das Potential gemessen. Sobald das Wasser verbraucht ist, findet keine elektrochemische Redoxreaktion mehr statt und das Potential sinkt ab. Der Potentialsprung dient zur Indikation des Titrationsendpunktes. Durch das Gesetz von Faraday (siehe Gleichung 1-14) wird aus der ausgetauschten Ladung die Stoffmenge an Wasser und somit der Wassergehalt berechnet.

Diese Messungen wurden mit einem Gerät von Metrohm (Typ: 756 KF Coulometer) durchgeführt. Um Feststoffe auf deren Wassergehalt zu überprüfen, wurden die Festproben in einem Ofen von Metrohm (Typ 832 KF Thermoprep) ausgeheizt und das entstehende Wasser in das Coulometer überführt. Als Karl-Fischer-Reagenz diente das Hydranal[®] Coulomat AG Oven von Fluka Analytical.

3.5.2 ICP-OES

Die ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) sollte zu der Aufklärung der chemischen Reaktionen zwischen der Aluminiumfolie und wässrigen Elektrodenpasten beitragen.

Zunächst werden die in Tabelle 3-9 gelisteten Modelllösungen in einem Dreihalskolben vorgelegt. Anschließend werden unter permanentem, magnetischem Rühren und unter Stickstofffluss Aluminiumfolien mit einem Durchmesser von 12 mm (Konzentration: 1 Mol Aluminium pro Liter Lösung) hinzugefügt. Die Suspension wird für 24 h bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Temperatur sowie die Dauer des Vorganges korrelieren mit den Parametern für die Trocknung der Elektroden. Danach werden die Folien von der Lösung getrennt. Die resultierende Lösung wurde mittels ICP-OES auf deren Aluminiumgehalt geprüft.

Tabelle 3-9: Lösungen für die Auslagerung von Aluminium, *m* bezieht sich auf die Masse

Lösungsmittel	Binder	Bindergehalt
Reinstwasser	-	-
Reinstwasser	PAA	1 m.-%
Reinstwasser	PAA	4,1 m.-%
Reinstwasser / Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>)	PAA	1 m.-%
Reinstwasser	Na-CMC	1 m.-%
Reinstwasser / Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>)	Na-CMC	1 m.-%

Bei der ICP-OES wird die zu analysierende Lösung zu einem feinverteilten Aerosol zerstäubt und in ein Plasma überführt^[176]. Durch das Plasma wird die Probe anschließend angeregt.

Die durch das Plasma induzierte elektronische Anregung eines chemischen Elementes mit nachfolgender Lichtemission zeigt Abbildung 3-11.



Abbildung 3-11: Durch ein Plasma induzierte elektronische Anregung mit anschließender Emission

Hierbei werden die Atome vom Grundzustand in einen angeregten Zustand befördert. Infolge der energetischen Instabilität des angeregten Zustandes fallen die angeregten Atome nach einer gewissen Zeit in den Grundzustand zurück, wobei elementspezifische Strahlung gemäß Gleichung 3-10 frei wird:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Gleichung 3-10}$$

ΔE entspricht der freigewordenen Energie zwischen dem angeregten und dem Grundzustand, ν ist die Frequenz, h das Planck'sche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge. Die emittierte Strahlung wird mit einem Echelle-Polychromator in Kombination mit einem Fotodetektor erfasst.

Um den Gehalt eines Elementes zu ermitteln, müssen vor der Messung Lösungen mit bekannten Konzentrationen vermessen werden, um schlussendlich die Kalibrationswerte mit den gemessenen Intensitäten zu korrelieren und zu quantifizieren^[177].

Die Messungen wurden von Herrn Daniel Kurz und Frau Andrea Mingers (Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH, Düsseldorf) mit einem Gerät von Thermo Elemental (Typ: Iris Intrepid HR Duo) durchgeführt.

3.5.3 IR-Spektroskopie

Die in wässrigen Binderlösungen bzw. in Wasser behandelten Aluminiumfolien wurden mittels Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) untersucht, um Rückschlüsse auf die funktionellen Gruppen der Oberflächenmodifizierungen zu erhalten.

Durch die Strahlungsabsorption im mittleren Infrarotbereich (Wellenlängenbereich $\lambda = 2,5 - 25 \mu\text{m}$) werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Eine schwingende oder rotierende Atomgruppe ist mit der Bewegung einer elektrischen Ladung verbunden, sofern eine unsymmetrische Ladungsverteilung von Atomen in einem Molekül vorliegt oder eine nicht symmetrische Ladungsverteilung durch die Schwingungsbewegung der Atome hervorgerufen werden kann. Das bedeutet, dass elektromagnetische Strahlung mit einer spezifischen Wellenlänge nur dann von einem Molekül absorbiert werden kann, wenn das Molekül als Ganzes ein Dipolmoment aufweist oder durch die Schwingungsanregung eine Änderung des Dipolmomentes induziert wird^[178]. Viele funktionelle Gruppen organischer Moleküle zeigen charakteristische Schwingungen auf, wobei diesen Schwingungen Absorptionsbanden in einem definierten Wellenlängenbereich zugeordnet werden können. Außerdem können mit Hilfe von Vergleichsspektren Moleküle oder Molekülfragmente identifiziert werden.

Meistens wird die Transmission als Funktion der Wellenzahl gemessen. Um einen linearen Zusammenhang zur Konzentration der Probe herzustellen, wird die Absorbanz verwendet:

$$A = \log_{10} \left(\frac{1}{T} \right) = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = abc \quad \text{Gleichung 3-11}$$

A ist die Absorbanz, T die Transmission, I_0 die Intensität der in die Probe eindringenden, Strahlung, I die Intensität der von der Probe durchgelassenen Strahlung, a der Absorptionskoeffizient, b die Schichtdicke der Messzelle und c die Konzentration der Probe.

IR-Spektren wurden von Dr. Ulrike Langklotz (Technische Universität Dresden) mit einem IR-Spektrometer von Thermo Scientific (Typ: NicoletTM iSTM 10 FTIR) in ATR-Anordnung (abgeschwächte Totalreflexion) aufgenommen. Mittels ATR können dicke oder stark absorbierende Proben mit einer guten Auflösung im Wellenlängenbereich $> 10 \mu\text{m}$ untersucht werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Analyse der Stromabnehmer

4.1.1 Physikalische Analyse

4.1.1.1 Morphologie der Stromabnehmer

Die Morphologie der per Siebdruck aufgetragenen Haftvermittler wird in Abhängigkeit des gewählten Leitfähigkeitsadditives mittels REM bewertet, gezeigt in Abbildung 4-1.

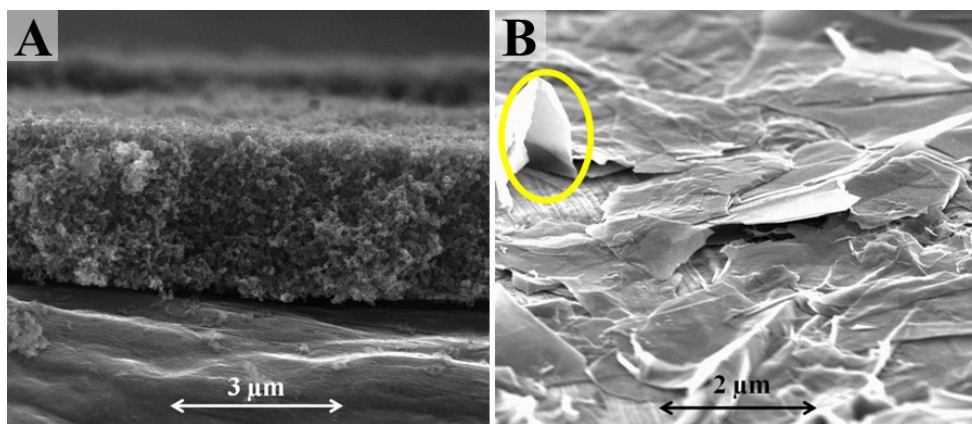


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. A. Dr. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von Haftvermittlern auf Aluminiumfolie unter Verwendung von (A) CB sowie (B) GnP als Leitfähigkeitsadditiv

Ein kompaktes sowie homogenes Leitfähigkeitsnetzwerk mit einer Schichtdicke von weniger als 3 µm wird für den rußbasierten Haftvermittler beobachtet (siehe Abbildung 4-1 A). Durch den Siebdruckauftrag wird die Dicke dieser Schicht im Vergleich zu den Ergebnissen von Striebel et al. um ca. 60 % reduziert^[117]. Die Bruchkante zwischen der Beschichtung und Aluminium kann auf die Probenpräparation für die REM-Aufnahme zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu wird eine ungeordnete Verteilung der GnP auf den Stromabnehmer mit einer Schichtdicke von weniger als 1 µm beobachtet (siehe Abbildung 4-1 B). Die GnP sind vorwiegend parallel und einige senkrecht (Höhe: ca. 1 µm, siehe Markierung der Abbildung 4-1 B) zum Stromabnehmer ausgerichtet.

Um einen tieferen Einblick in die Morphologie der Stromabnehmer zu erhalten, wurde die Oberfläche der Stromabnehmer mittels konfokaler Mikroskopie vermessen. Abbildung 4-2 zeigt exemplarisch die Oberflächentopologie von (A) Aluminium und (B) mit GnP-be-

schichtetem Aluminium (Al GnP). Die unbehandelte Aluminiumfolie besitzt eine glatte Oberfläche (siehe Abbildung 4-2 A). Die geringfügigen, geordneten Vertiefungen lassen auf die Walzrichtung während des Herstellungsprozesses der Folie schließen.

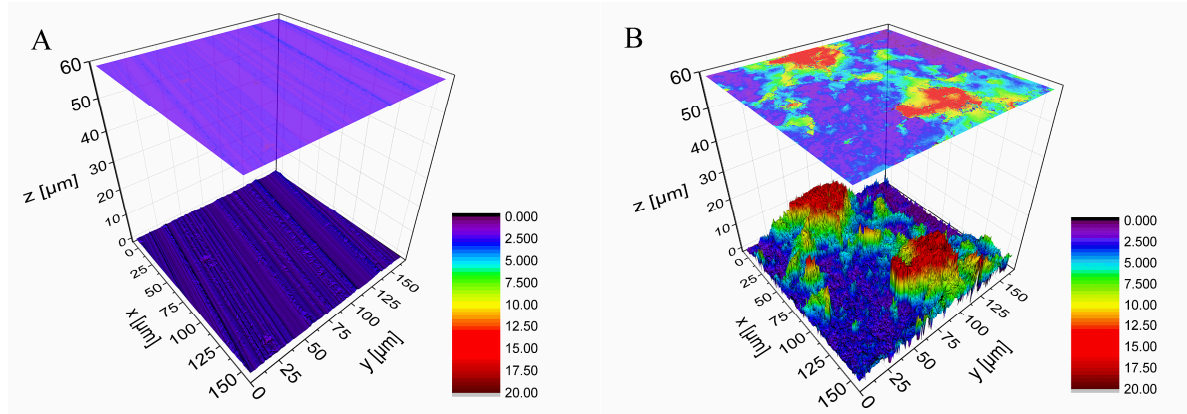


Abbildung 4-2: 3-D-Darstellung der Oberflächentopologie von (A) unbehandeltem Aluminium und (B) mit GnP beschichtetem Aluminium, über der 3-D-Grafik ist jeweils eine 2-D-Darstellung der Oberflächentopologie gezeigt

Durch die Beschichtung von der Aluminiumfolie mit einem GnP-Haftvermittler wird die Oberflächentextur erheblich geändert (siehe Abbildung 4-2 B). Den blauen sowie violetten Flächen können flach liegende GnP zugeordnet werden. Die grünen, gelben sowie roten Bereiche spiegeln aus der x,y-Ebene herausragende GnP wider. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass flach liegende GnP übereinander liegen. Hierbei werden Inseln mit einem Plateau von bis zu 17,5 µm ausgebildet. Eine derartige Erhöhung wird in den REM-Aufnahmen nicht beobachtet. Allerdings ist der untersuchte Messbereich der konfokalen Messmethode um ca. zwei Zehnerpotenzen größer als von der REM-Messung. Insgesamt adressieren beide Methoden morphologische Eigenschaften der jeweiligen Oberfläche in einem unterschiedlichen Messbereich unterschiedlicher lateraler Auflösung.

Zur Quantifizierung der Oberflächenrauigkeit der untersuchten Stromabnehmer wurde aus den Oberflächentopologien die in Tabelle 4-1 zusammengefassten Verhältnisse zwischen der gestreckten A_{gestr} und der geometrischen Oberfläche A_{geo} berechnet. Die blanken Metallfolien haben eine sehr glatte Oberfläche und die marginale Differenz zwischen A_{geo} und A_{gestr} resultiert aus den Vertiefungen aus dem Walzprozess der Folien. Die Oberflächenrauigkeit wird durch das Ätzen der Aluminiumfolie nicht maßgeblich beeinflusst.

Tabelle 4-1: Verhältnis zwischen gestreckter und geometrischer Oberfläche der untersuchten Stromabnehmer

Stromabnehmer	Al	Al geätzt	Al CB	Al GnP	Cu	Cu CB
A_{gestr} / A_{geo}	1,0	1,1	2,2	10,5	1,0	2,1

Die Beschichtung der Metallfolien mit einem rußbasierten Haftvermittler (CB) führt zu einer Verdopplung der Oberflächenrauigkeit. Bei Verwendung von GnP wird die Oberfläche sogar um einen Faktor von 10 erhöht. Dieser Effekt wird mit der Inselbildung der GnP erklärt. Die Struktur des Ruß-Haftvermittlers ist hingegen kompakt, resultierend in einer geringeren Oberflächenrauigkeit.

4.1.1.2 Benetzbarkeit der Stromabnehmer

Um die Benetzung der Stromabnehmer mit den Elektrodenpasten zu evaluieren, wurde der Kontaktwinkel zwischen den Stromabnehmern und den unterschiedlichen Binderlösungen gemessen. Zur Vermeidung von experimentellen Komplikationen (z. B. bedingt durch die Stabilität oder die Fließeigenschaften der Paste) wurden statt der Elektrodenpasten Modelllösungen verwendet. Um die jeweiligen Benetzungsspannungen σ^B berechnen zu können, wurde zunächst die Oberflächenspannung σ_{lg} der entsprechenden Lösungen bestimmt (siehe Kapitel 3.3.4), die in Tabelle 4-2 gezeigt sind.

Tabelle 4-2: Gemessene Oberflächenspannung der Binderlösungen, m bezieht sich auf die Masse, die Standardabweichung bezieht sich auf die Anzahl (10) der durchgeführten Messungen

Lösung	Oberflächenspannung σ_{lg}
Wasser	$72,5 \pm 0,5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
PVDF / NMP	$40,7 \pm 0,1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
Na-CMC / Wasser	$75,8 \pm 0,7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
Na-CMC / Wasser-Ethanol (4:1, m, m)	$40,8 \pm 0,6 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
PAA / Wasser	$70,7 \pm 0,3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
PAA / Wasser-Ethanol (4:1, m, m)	$40,4 \pm 0,5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$

Wasser dient hierbei als Referenzmedium. Die gemessene Oberflächenspannung von Wasser liegt in dem Bereich des in der Literatur referenzierten Wertes. Somit wird die Funktionalität sowie die Genauigkeit dieser Messmethode verifiziert^[179]. Die Oberflächenspan-

nung der jeweiligen Binderlösungen wird hauptsächlich durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst. Durch die Substitution von 20 m.-% Wasser durch Ethanol wird die Oberflächenspannung erheblich reduziert. Diese Tendenz korreliert mit den Ergebnissen aus der Literatur. Die Oberflächenspannung von einer Wasser-Ethanol-Mischung (4:1, *m*, *m*) beträgt 38,6 (20 °C) bzw. 38,0 mN·m⁻¹ (25 °C)^[179]. Die Oberflächenspannung der PVDF / NMP-Lösung liegt in dem Bereich der Wasser-Ethanol-Lösungen mit Na-CMC bzw. mit PAA als Binder. Insgesamt ist die Oberflächenspannung mit einem organischen Lösungsmittel weitaus geringer als die von rein wasserbasierten Lösungen.

Durch Zusatz von PAA zu Wasser wird die Oberflächenspannung der Binderlösung im Vergleich zu reinem Wasser reduziert, wohingegen sich die Oberflächenspannung der rein wasserbasierten Na-CMC-Lösung nach Zugabe des Polymers erhöht.

In Tabelle 4-3 ist der Kontaktwinkel θ und die Benetzungsspannung σ^B zwischen den Stromabnehmern und den Binderlösungen zusammengefasst. Die Benetzungsspannung wurde dabei ohne Berücksichtigung der auf die Anzahl der Messungen bezogenen Standardabweichung berechnet.

Die Stromabnehmer werden generell besser mit einer Binderlösung benetzt, die ein organisches Lösungsmittel enthält. Die beste Benetzung der Stromabnehmer wird mit der PVDF / NMP-Lösung beobachtet. Demzufolge ist die Oberfläche aller Stromabnehmer hydrophob. Na-CMC-Lösungen benetzen die Substrate im Vergleich zu den PAA-Analoga schlechter, wobei diese Tendenz mit dem Trend der Oberflächenspannung korreliert. Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Benetzung und der Oberflächenspannung besteht indes nicht. Die PVDF-Lösung benetzt beispielsweise die Substrate weitaus besser als die PAA / Wasser-Ethanol-Lösung, obwohl die Oberflächenspannung dieser Lösungen dicht beieinanderliegt.

Durch die Beschichtung der Metallfolien wird infolge der vorhandenen Porosität sowie der höheren Oberflächenrauigkeit eine insgesamt bessere Benetzung als bei den unbehandelten Folien realisiert. Außerdem wird generell Kupfer besser als Aluminium benetzt. Diese Beobachtungen decken sich mit den Resultaten von Wu et al.^[116].

Tabelle 4-3: Kontaktwinkel und Benetzungsspannung zwischen den Stromabnehmern und den Binderlösungen, m bezieht sich auf die Masse, die Standardabweichung bezieht sich auf die Anzahl (6) der Messungen

Lösung	Stromabnehmer	Kontaktwinkel θ	Benetzungsspannung σ^B
Wasser	Al	$90,2^\circ \pm 4,2^\circ$	$-0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al CB	$52,0^\circ \pm 1,4^\circ$	$44,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al GnP	$64,3^\circ \pm 5,4^\circ$	$31,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
Wasser	Cu	$84,9^\circ \pm 5,3^\circ$	$6,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu CB	$43,7^\circ \pm 4,2^\circ$	$52,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
PVDF / NMP	Al	$43,6^\circ \pm 2,4^\circ$	$29,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al CB	$4,1^\circ \pm 2,4^\circ$	$40,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al GnP	0°	$40,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu	$31,7^\circ \pm 1,6^\circ$	$34,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
PVDF / NMP	Cu CB	$2,3^\circ \pm 1,2^\circ$	$40,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
Na-CMC / Wasser	Al	$104,3^\circ \pm 4,3^\circ$	$-18,7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al CB	$55,0^\circ \pm 1,8^\circ$	$43,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al GnP	$69,7^\circ \pm 1,3^\circ$	$26,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu	$101,8^\circ \pm 6,6^\circ$	$-15,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu CB	$46,7^\circ \pm 2,6^\circ$	$52,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
PAA / Wasser	Al	$87,3^\circ \pm 2,5^\circ$	$3,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al CB	$54,6^\circ \pm 0,9^\circ$	$40,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al GnP	$64,2^\circ \pm 1,6^\circ$	$30,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu	$83,6^\circ \pm 2,0^\circ$	$7,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu CB	$47,4^\circ \pm 4,0^\circ$	$47,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
PAA / Wasser-Ethanol (4:1, m , m)	Al	$65,3^\circ \pm 3,6^\circ$	$16,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al CB	$33,0^\circ \pm 0,9^\circ$	$33,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Al GnP	$31,4^\circ \pm 2,2^\circ$	$34,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu	$58,5^\circ \pm 1,8^\circ$	$21,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Cu CB	$44,4^\circ \pm 2,1^\circ$	$28,9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

4.1.2 Chemische Analyse

4.1.2.1 Untersuchung von Binderlösungen mittels ICP-OES

Um die chemischen Reaktionen zwischen wasserbasierten Elektrodenpasten und Aluminiumfolie aufzuklären, wurde zwecks der Vereinfachung des Experiments Aluminiumfolie in unterschiedlichen Binderlösungen sowie in Wasser behandelt. Aufgrund der chemischen Stabilität von Kupfer gegenüber den untersuchten Binderlösungen bzw. von Aluminium gegenüber der PVDF / NMP-Lösung sind keine Reaktionen zu erwarten. Diese Untersuchungen wurden deshalb nicht durchgeführt.

Tabelle 4-4: Per ICP-OES ermittelter Aluminiumgehalt in verschiedenen Lösungen nach der Behandlung von Aluminium in den entsprechenden Medien, m bezieht sich auf die Masse

Lösung	Aluminiumgehalt
Wasser	3295 mg·l ⁻¹
1 m.-% Na-CMC in Wasser	1776 mg·l ⁻¹
1 m.-% Na-CMC in Wasser-Ethanol (4:1, m , m)	1128 mg·l ⁻¹
1 m.-% PAA in Wasser	541 mg·l ⁻¹
1 m.-% PAA in Wasser-Ethanol (4:1, m , m)	384 mg·l ⁻¹
4,1 m.-% PAA in Wasser-Ethanol (4:1, m , m)	358 mg·l ⁻¹

Der Aluminiumgehalt in den entsprechenden Lösungen ist in Tabelle 4-4 gezeigt. Um zu überprüfen, ob aus dem Glaskolben Aluminium-Ionen herausgelöst werden, wurde das in Kapitel 3.5.2 beschriebene Experiment ohne die Zugabe von Aluminium durchgeführt. Der Gehalt ist geringer als 0,3 mg·l⁻¹, gleichbedeutend mit der chemischen Beständigkeit des Glaskolbens gegenüber Wasser bei den gewählten Reaktionsbedingungen. Somit kann der gemessene Aluminiumgehalt ausschließlich auf den jeweiligen Reaktionsansatz zurückgeführt werden.

Der höchste Aluminiumgehalt wird in Wasser gefunden. Vedder et al. untersuchten die Reaktion von metallischem Aluminium mit flüssigem Wasser^[180]. Es wird hierbei eine Auflösung der natürlichen Passivschicht (Al₂O₃) festgestellt. Anschließend wird auf der Metalloberfläche Aluminiumoxihydroxid der Form AlO(OH) (Pseudo-Böhmit) abgeschieden. Die

Dicke der $\text{AlO}(\text{OH})$ -Schicht wird von der Reaktionsdauer und von der Temperatur beeinflusst. Bei einer Reaktionstemperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Oxihydroxidschicht mehrere μm dick^[180]. Somit kann insgesamt dem gefundenen Aluminiumgehalt die Auflösung von Al_2O_3 bzw. löslichen Reaktionsprodukten der Oxihydroxidspezies zugeordnet werden.

Durch die Zugabe von PAA zu Wasser sinkt der Aluminiumgehalt deutlich ab. Müller et al.^[181, 182] sowie Amin et al.^[183] untersuchten die Wirkung von PAA als Korrosionsinhibitor für Aluminium. Die Autoren stellen einen effektiven Schutz vor Korrosionsreaktionen des Aluminiums durch PAA in einer wässrigen Lösung fest. An der Oberfläche des Aluminiums bilden sich Polyacrylatkomplexe, die als Schutzbarriere gegen Folgereaktionen von Aluminium mit flüssigem Wasser wirken^[181 - 183]. Aufgrund dieser Erkenntnisse kann der geringere Aluminiumgehalt nach PAA-Zugabe im Vergleich zu reinem Wasser erklärt werden. Nach der Auflösung des Al_2O_3 wird die extensive Bildung von Hydroxiden oder Oxihydroxiden durch die Abscheidung von Aluminium(III)-polyacrylatkomplexen unterbunden. Das impliziert, dass die Bildung der Aluminium(III)-polyacrylatkomplexe gegenüber der Hydroxid- oder Oxihydroxidabscheidung bevorzugt ist. Ferner wird durch Erhöhung der PAA-Konzentration eine Verringerung des Aluminiumgehaltes festgestellt. Dieses Resultat stimmt mit der Literatur überein, wobei ein besserer Korrosionsschutz mit steigender PAA-Konzentration erhalten wird^[182, 183].

Der gemessene Aluminiumgehalt in den Na-CMC-Lösungen liegt zwischen der ermittelten Aluminiummenge in Wasser und in den PAA-Lösungen. Das bedeutet, dass die natürliche Passivschicht chemisch angegriffen wird und der Korrosionsschutz gegenüber der Bildung von Hydroxiden oder Oxihydroxiden weniger effektiv als bei PAA ist.

Außerdem wird ein geringerer Aluminiumgehalt nach Zugabe von Ethanol zu den jeweiligen Lösungen beobachtet. Ausgehend von der chemischen Stabilität von Al_2O_3 gegenüber Ethanol wird somit die natürliche Passivschicht durch Verwendung eines Wasser-Ethanol-Gemisches weniger stark angegriffen.

4.1.2.2 Untersuchung von behandelten Aluminiumfolien per IR-Spektroskopie

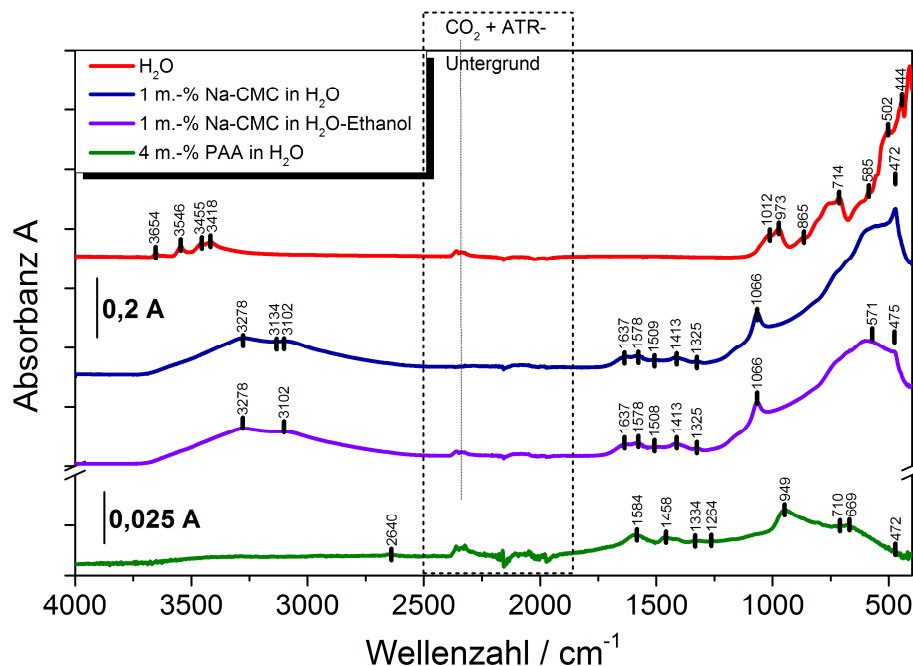


Abbildung 4-3: IR-Spektren (Dr. Ulrike Langklotz, Technische Universität Dresden) von Aluminiumfolien, die in H_2O , 1 m.-% Na-CMC / H_2O , 1 m.-% Na-CMC / H_2O -Ethanol (4:1, *m, m*) sowie in 4 m.-% PAA / H_2O behandelt wurden; die Balken mit den Beschriftungen 0,2 A sowie 0,025 A zeigen die Skala der Absorbanz an, *m* bezieht sich auf die Masse

Abbildung 4-3 zeigt IR-Spektren von Aluminiumfolien, die in verschiedenen Medien behandelt wurden. In den Spektren ist die Absorbanz A gegen die Wellenzahl ν aufgetragen. Durch die Messung in ATR-Anordnung kann der Bereich zwischen 2500 und 1900 cm^{-1} nicht ausgewertet werden, da hier der verwendete Messkristall (Diamant) eigene Schwingungen aufweist. Das führt zu einem Verrauschen der Basislinie. Außerdem erscheint in diesem Wellenzahlbereich die typische Doppelschwingung des CO_2 ^[184]. Eine sehr geringe Absorbanz wird unter Verwendung von PAA, gelöst in Wasser, als Medium für die Aluminiumbehandlung festgestellt, sodass die Auswertung des Spektrums erheblich erschwert wird. Durch Verringerung der PAA-Konzentration wird die Absorbanz nochmals reduziert, sodass dieses Spektrum hier nicht gezeigt ist.

Tabelle 4-5: Darstellung von charakteristischen IR-Banden an der Aluminiumoberfläche in Abhängigkeit des Mediums, die gemessenen Banden, die mit denen der Literatur übereinstimmen, sind mit der gleichen Farbe gekennzeichnet, *m* bezieht sich auf die Masse

Lösung	Charakteristische Banden	Literatur
Wasser	3654 cm ⁻¹ , 3546 cm ⁻¹ , 3455 cm ⁻¹ , 3418 cm ⁻¹ , 1012 cm ⁻¹ , 973 cm ⁻¹ , 865 cm ⁻¹ , 757 cm ⁻¹ , 714 cm ⁻¹ , 625 cm ⁻¹ , 585 cm ⁻¹ , 550 cm ⁻¹ , 502 cm ⁻¹ , 444 cm ⁻¹	3621 cm ⁻¹ , 3526 cm ⁻¹ , 3460 cm ⁻¹ , 3436 cm ⁻¹ , 1020 cm ⁻¹ , 967 cm ⁻¹ (γ - Al(OH) ₃ ^[185]) 3430 cm ⁻¹ , 1007 cm ⁻¹ , 749 cm ⁻¹ 626 cm ⁻¹ , 539 cm ⁻¹ (γ -AlO(OH) ^[185])
1 m.-% Na-CMC in H ₂ O	3278 cm ⁻¹ , 3134 cm ⁻¹ , 3102 cm ⁻¹ , 1637 cm ⁻¹ , 1578 cm ⁻¹ , 1509 cm ⁻¹ , 1413 cm ⁻¹ , 1325 cm ⁻¹ , 1066 cm ⁻¹ , 571 cm ⁻¹ , 472 cm ⁻¹	3275 cm ⁻¹ , 3092 cm ⁻¹ , 1071 cm ⁻¹ , 539 cm ⁻¹ (γ -AlO(OH) ^[185]) 1615 cm ⁻¹ , 1603 cm ⁻¹ , 1423 cm ⁻¹ , 1325 cm ⁻¹ , 1061 cm ⁻¹ , 583 cm ⁻¹ (Na- CMC ^[186, 187])
1 m.-% Na-CMC in H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>)	3278 cm ⁻¹ , 3102 cm ⁻¹ , 1637 cm ⁻¹ , 1578 cm ⁻¹ , 1508 cm ⁻¹ , 1413 cm ⁻¹ , 1325 cm ⁻¹ , 1066 cm ⁻¹ , 571 cm ⁻¹ , 475 cm ⁻¹	3275 cm ⁻¹ , 3092 cm ⁻¹ , 1071 cm ⁻¹ , 539 cm ⁻¹ (γ -AlO(OH) ^[185]) 1615 cm ⁻¹ , 1603 cm ⁻¹ , 1423 cm ⁻¹ , 1325 cm ⁻¹ , 1061 cm ⁻¹ , 583 cm ⁻¹ (Na- CMC ^[186, 187])
4 m.-% PAA in H ₂ O	2640 cm ⁻¹ , 1584 cm ⁻¹ , 1458 cm ⁻¹ , 1415 cm ⁻¹ , 1334 cm ⁻¹ , 1264 cm ⁻¹ , 1070 cm ⁻¹ , 949 cm ⁻¹ , 750-650 cm ⁻¹ , 472 cm ⁻¹	2700 - 2500 cm ⁻¹ , 1451 cm ⁻¹ , 1413 cm ⁻¹ , 1260 cm ⁻¹ , 1248 cm ⁻¹ , 902 cm ⁻¹ (PAA ^[188, 189]) 2657 cm ⁻¹ , 1572 cm ⁻¹ , 1456 cm ⁻¹ , 1411 cm ⁻¹ , 1324 cm ⁻¹ , 1238 cm ⁻¹ , 787 cm ⁻¹ , 635 cm ⁻¹ (NaPAA ^[186]) 1054 cm ⁻¹ , 942 cm ⁻¹ (γ -Al(OH) ₃ ^[185]) 748 cm ⁻¹ , 626 cm ⁻¹ (γ -AlO(OH) ^[185])

Tabelle 4-5 zeigt eine Übersicht von charakteristischen IR-Banden an der Aluminiumoberfläche. Die gemessenen Banden, die mit denen der Literatur übereinstimmen, sind hierbei mit der gleichen Farbe gekennzeichnet. Nach der Behandlung von Aluminium in Wasser zeigen die Banden bei hohen Wellenzahlen eine gute Übereinstimmung mit den O-H-Valenzschwingungen von Gibbsit (γ -Al(OH)₃). Im so genannten Fingerprintbereich (Wellenzahlen ≤ 1500 cm⁻¹) sind einige Banden / Schultern zu erkennen, die laut Literatur Schwingungen an Böhmit (γ -AlO(OH)) entsprechen. Die Banden bei 3455 sowie bei 1012 cm⁻¹ könnten sowohl vom Böhmit als auch vom Gibbsit stammen. Vedder et al. fanden hingegen eine Bildung von Pseudoböhmit auf der Aluminiumoberfläche, das eine geringere Kristallinität als Böhmit besitzt. Der Kristallisationsgrad wird von den Autoren mittels Röntgenbeugung bestimmt^[180]. Eine Unterscheidung zwischen Böhmit und Pseudoböhmit ist anhand der in Abbildung 4-3 gezeigten IR-Spektren jedoch nicht möglich.

Insgesamt kann bei dieser Probe aufgrund der hohen Absorbanz von einer recht dicken Passivschicht ausgegangen werden. Die neu ausgebildete Passivschicht besteht hauptsächlich aus Gibbsit mit geringen Anteilen an Böhmit.

Die IR-Spektren der in Na-CMC-Lösungen behandelten Aluminiumfolien stimmen, unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels, gut überein. Lediglich im Bereich niedriger Wellenzahlen sind Unterschiede in den Spektren zu erkennen, wobei die Absorbanz unter Verwendung von Wasser als Lösungsmittel intensiver ist. Die diffuse „Doppelbande“ im Bereich zwischen 3300 und 3100 cm^{-1} zeigt eine recht hohe Ähnlichkeit zu dem von Klotz et al. aufgenommenen Spektrum von Böhmit. Andere Aluminiumoxihydroxide und -hydroxide unterscheiden sich hingegen wesentlich in ihre Bandenform und Lage^[185]. Insbesondere deutet das Fehlen von Banden bei Wellenzahlen $\geq 3300\text{ cm}^{-1}$ darauf hin, dass diesmal kein Gibbsit vorliegt. Die Zuordnung der Banden im Fingerprintbereich lässt ebenfalls auf Böhmit schließen. Allerdings werden die Banden der Hydroxid- bzw. Oxihydroxidschicht durch die des Binders Na-CMC überlagert. Bei Wellenzahlen zwischen 1650 und 1300 cm^{-1} tritt eine Reihe von Banden auf, die dem Na-CMC zugeordnet werden können. Das heißt einerseits, dass die Zugabe von Na-CMC zu Wasser bzw. zu dem Lösungsmittelgemisch das Reaktionsprodukt an der Aluminiumoberfläche beeinflusst. Andererseits bedeutet es, dass sich Na-CMC an die Probenoberfläche bindet. Ob das Polymer mit der Aluminiumoberfläche chemisch interagiert oder lediglich physikalisch auf der Oberfläche angelagert wird, lässt sich aus den vorliegenden Spektren indes nicht beurteilen.

Insgesamt lässt die hohe Absorbanz auch im System Na-CMC / Lösungsmittel auf die Bildung einer dicken Passivschicht schließen, wobei statt Gibbsit Böhmit das Hauptprodukt darstellt.

Die um eine Größenordnung geringere Absorbanz im IR-Spektrum der in PAA / Wasser behandelten Aluminiumfolie deutet hingegen auf eine vergleichsweise dünne Oberflächenschicht hin. Im Bereich zwischen 1600 und 1200 cm^{-1} wird auch hier eine Reihe von Banden detektiert, die im Spektrum der Referenzprobe ohne Polymer nicht vorhanden ist. Diese Banden entsprechen teilweise der PAA, teils auch dem Natriumsalz der PAA. Allerdings ist die für die Carboxylgruppe der PAA charakteristische Bande von 1700 cm^{-1} im Spektrum nicht vorhanden^[188, 189]. Dahingegen besteht eine bessere Übereinstimmung mit

den Banden des Natriumsalzes der PAA. Diese Tatsache deutet in Übereinstimmung mit der Literatur^[182, 183] auf die chemische Anbindung der PAA an die Aluminiumoberfläche hin. Es wird angenommen, dass die Verknüpfung über die Carboxylgruppe ($\text{Al}-(\text{O}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5)_n$) erfolgt. Aufgrund der geringen Absorbanz ist die Auswertung, insbesondere des Fingerprintbereichs, erschwert. Dadurch kann nicht beurteilt werden, ob sich nicht doch eine geringe Menge an Hydroxid oder Oxihydroxid auf der Metalloberfläche befindet.

Insgesamt stimmen diese Resultate mit den Ergebnissen der ICP-OES-Messungen gut überein (siehe Kapitel 4.1.2.1). Durch die Verwendung von PAA wird die Ausbildung einer dicken Hydroxidschicht unterdrückt, weil die Bildung von Polyacrylaten an der Metalloberfläche gegenüber der Hydroxid- bzw. Oxyhydroxidabscheidung bevorzugt wird.

4.1.3 Elektrochemische Untersuchung

Es ist bekannt, dass Kohlenstoffmaterialien (siehe Kapitel 1.2) geeignete Strukturen für die Lithiumeinlagerung zur Verfügung stellen. In Abhängigkeit von dem Leitfähigkeitsadditiv des Haftvermittlers wurden zur Überprüfung der kathodischen, elektrochemischen Aktivität die in Abbildung 4-4 dargestellten CVs im Potentialfenster des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aufgenommen. Blanke Aluminium- bzw. Kupferfolie dient als Referenz.

Generell wird ein reduktiver Strom bei einem Potential von weniger als 1600 mV beobachtet. Bei blankem Aluminium sowie Kupfer erscheint jeweils ein ausgeprägter Reduktionspeak bei einem Potential von ca. 1450 mV. Entsprechend der Resultate von Aurbach et al. kann diesem Peak die Reduktion von Spuren an im Elektrolyt gelösten Sauerstoff zugeordnet werden^[190]. Die Abwesenheit dieses Reduktionspeaks im zweiten Zyklus deutet darauf hin, dass dieser Peak tatsächlich durch eine Sauerstoffverunreinigung im Elektrolyten verursacht wird. Allerdings ist der Reduktionspeak bei einem Potential von 1450 mV nicht bei kohlenstoffbeschichteten Stromabnehmern vorhanden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Sauerstoffreduktion an der Kohlenstoffoberfläche kinetisch gehemmt wird, resultierend in einer Peakverbreiterung und in einer Verschiebung des Peaks in Richtung eines geringeren Potentials.

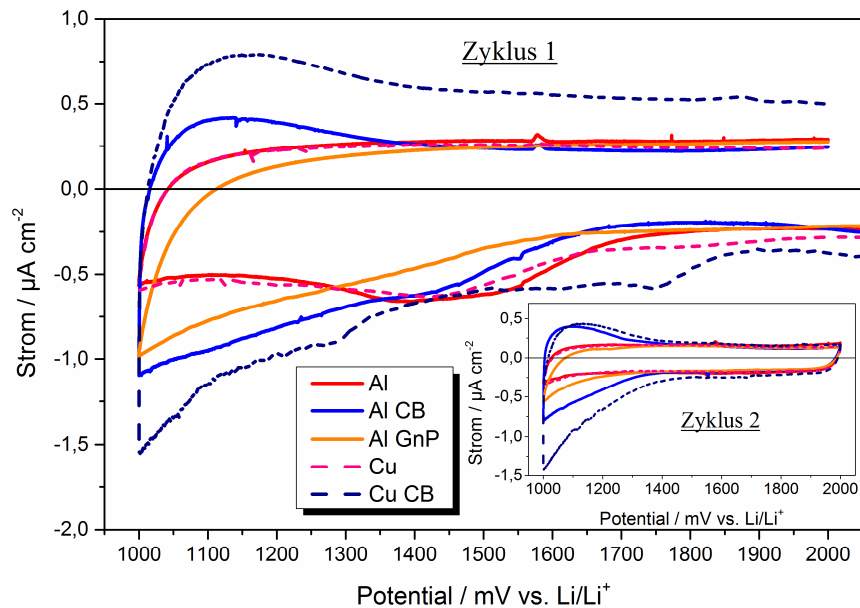


Abbildung 4-4: Zyklovoltammogramme (CVs) von unterschiedlichen Stromabnehmern

Außerdem kann ab einem Potential von weniger als 1300 mV die elektrochemische Zersetzung des Elektrolyten erfolgen, wobei diese Reaktion die Sauerstoffreduktion überlagern kann. Der höhere Strom der Reduktionsreaktion gegenüber der Oxidationsreaktion bestätigt die Annahme einer irreversiblen, reduktiven Elektrolytzersetzung. Die kohlenstoffbeschichteten Stromabnehmer zeigen insgesamt einen höheren reduktiven Strom auf. Aufgrund der größeren Oberfläche der beschichteten Stromabnehmer (siehe Tabelle 4-1) ist die Elektrolytzersetzung stärker als bei den blanken Metallfolien ausgeprägt. Außerdem besitzt Kohlenstoff eine Vielzahl von reaktiven Oberflächenzentren, die mit dem Elektrolyten reagieren und somit die reduktive Zersetzung beeinflussen können^[191, 192]. Ferner erscheint bei den mit Ruß beschichteten Proben im Potentialbereich zwischen 1000 und 1200 mV ein Oxidationspeak. Das bedeutet, dass die Reduktionsreaktion teilweise reversibel ist. Dieser reversible Kapazitätsbeitrag stammt von der elektrochemischen Interaktion von Li^+ in Ruß^[193].

Die reduktive Elektrolytzersetzung ist die Ursache für die Ausbildung der SEI (siehe Kapitel 1.2.1). Der allgemein beobachtete, geringere Strom in den CVs der Stromabnehmer (siehe Abbildung 4-4, Zyklus 2) im zweiten Zyklus lässt somit auf die Ausbildung einer SEI schließen. Allerdings wird generell davon ausgegangen, dass die SEI sich hauptsächlich erst ab einem Potential von weniger als 1000 mV ausbildet^[35, 194]. Da die Elektrolyt-

zersetzung bereits bei einem höheren Potential als 1000 mV stattfindet, kann hier die Bildung eines SEI-artigen Oberflächenfilms angenommen werden. Aufgrund dieser höheren Potentiallage kann abgeleitet werden, dass dieser Oberflächenfilm im Gegensatz zu der klassischen SEI eine andere chemische Zusammensetzung und eine geringere Schichtdicke aufweist. Eine Elektrolytzerersetzung oberhalb von 1000 mV wird außerdem von Kim et al. sowie von He et al. festgestellt. Kim et al. berichten über eine Zersetzung des carbonathaltigen Elektrolyten ab einem Potential von ca. 1600 mV^[195]. He et al. schildern unter der Verwendung organischer Carbonate eine SEI-Bildung auf der Oberfläche von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Partikeln. Die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode wurde zwischen 1 und 3 V zyklisiert^[196].

Auffällig ist der höhere reduktive sowie oxidative Strom im ersten Zyklus von Cu CB im Vergleich zu Al CB. Im zweiten Zyklus ist der oxidative Strom der Probe Cu CB mit dem von Al CB vergleichbar. Dieser Effekt kann mit den Ergebnissen von Kim et al. erklärt werden, die einen Kapazitätsbeitrag von thermisch behandelten Kupferfolien feststellen. Durch die Temperaturbehandlung von Kupferfolie bei 200 °C wird auf der natürlichen Passivschicht von Kupfer, bestehend aus CuO, eine zusätzliche Schicht von CuO und Cu_3O_4 gebildet. Hierbei ist CuO elektrochemisch aktiv, resultierend in einer erhöhten Kapazität der temperaturbehandelten Kupferfolie im Vergleich zu der unbehandelten Kupferfolie^[195, 197]. Somit kann der höhere Strom von Cu CB im Vergleich zu Al CB mit dem Kapazitätsbeitrag des thermisch behandelten Kupfers erklärt werden. Darüber hinaus kann angenommen werden, dass sowohl Cu_3O_4 als auch CuO während der Temperaturbehandlung von Cu CB bei einer Temperatur von 170 °C entsteht (siehe Kapitel 3.1.2.1).

Um den Kapazitätsbeitrag der Stromabnehmer zu quantifizieren, wurde die jeweils ausgetauschte Ladung per Integration ermittelt, zusammengefasst in Tabelle 4-6. Die ausgetauschten Ladungen im zweiten Zyklus sind aufgrund der Ausbildung eines SEI-artigen Oberflächenfilms geringer als im ersten Zyklus. Die oxidative Kapazität für blanke Metallfolien sowie für Al GnP kann der Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht zugeordnet werden. Der Kapazitätsbetrag für die Auf- bzw. Umladung der Doppelschicht für den Oxidations- und Reduktionsprozess ist gleich. Nach Abzug der ausgetauschten Ladung für die Auf- bzw. Umladung der elektrolytischen Doppelschicht (ermittelt durch $Q_{\text{Red}} - Q_{\text{Ox}}$) wird somit ein Reaktionsumsatz bezüglich der Elektrolytzerersetzung zwischen 1 und 6 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ an Kupfer, Aluminium sowie Al GnP im ersten Zyklus erhalten. Der Coulomb-Wirkungsgrad von Al GnP ist im zweiten Zyklus erheblich geringer als der von

Aluminium oder Kupfer. Aufgrund der größeren Oberflächenrauigkeit von Al GnP kann davon ausgegangen werden, dass die SEI während der zwei Zyklen nicht vollständig aufgebaut wird.

Tabelle 4-6: Per Integration ermittelte Ladungen aus dem CV der Abbildung 4-4 der Reduktion Q_{Red} sowie der Oxidation Q_{ox} mit Angabe des Coulomb-Wirkungsgrades

Stromabnehmer	Zyklus	Q_{Red}	Q_{ox}	Coulomb-Wirkungsgrad
Al	1	11,4 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	6,9 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	60,5 %
	2	5,3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	4,3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	81,1 %
Cu	1	8,3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	6,8 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	81,9 %
	2	5,0 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	3,9 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	78,0 %
Al CB	1	13,8 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	7,5 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	54,3 %
	2	7,3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	5,5 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	75,3 %
Cu CB	1	19,6 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	16,2 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	82,7 %
	2	11,7 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	6,4 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	54,7 %
Al GnP	1	11,8 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	5,5 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	46,6 %
	2	5,9 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	3,3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$	55,9 %

Die ermittelte Kapazität von Al CB sowie Cu CB ist aufgrund der elektrochemischen Interaktion von Li^+ in Ruß insgesamt etwas höher als bei den blanken Metallfolien oder Al GnP. Außerdem trägt die elektrochemische Aktivität von CuO zu der Kapazität von Cu CB bei.

Um nun den Reaktionsumsatz der elektrochemischen Reaktion zwischen Li^+ und Ruß zu ermitteln, wurden im Gegensatz zu der in Tabelle 4-6 gelisteten Werte lediglich die der elektrochemischen Aktivität von Li^+ in Ruß zugeordneten Strombereiche integriert. Abbildung 4-5 zeigt die schematische Vorgehensweise für die Ladungsintegration in Abhängigkeit des gewählten Bereiches. Tabelle 4-7 zeigt die auf die elektrochemische Aktivität von Li^+ in Ruß bezogene Kapazität für die entsprechenden Stromabnehmer. Die spezifische Kapazität ist auf die Masse an Ruß des Haftvermittlers bezogen.

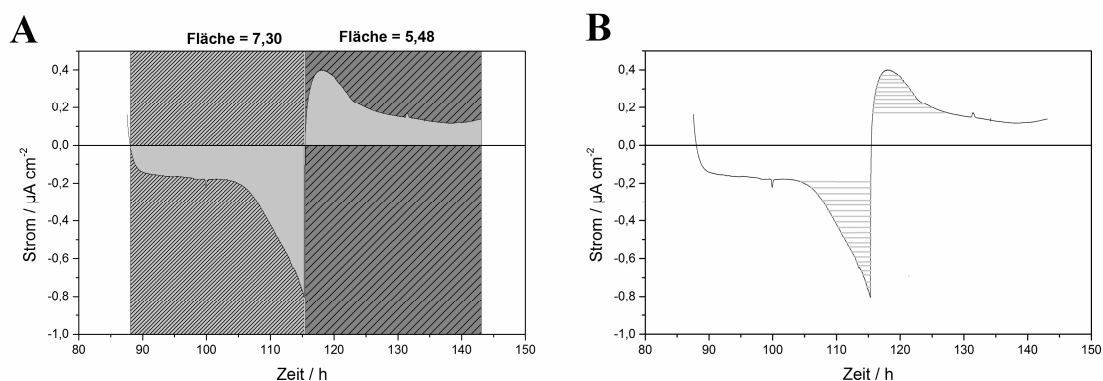


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der per Integration ermittelten, ausgetauschten Ladung, A zeigt die Integration von Q_{Red} und Q_{Ox} über dem kompletten Zeitbereich (bzw. Potentialbereich, siehe Tabelle 4-6), in B wurde lediglich der Bereich für die elektrochemische Aktivität des Rußes integriert (graue Linien)

Tabelle 4-7: Auf die elektrochemische Aktivität zwischen Ruß und Li^+ bezogene Kapazität der mit Ruß beschichteten Stromabnehmer, Q_{Red} bzw. Q_{Ox} stellt jeweils die absolute Kapazität dar, Q_{Red}^* sowie Q_{Ox}^* ist die spezifische Kapazität, bezogen auf die Aktivmasse an Ruß ($m_{\text{Ruß}} = 0,21 \text{ mg}$)

Strom-abnehmer	Zyklus	Q_{Red}	Q_{Ox}	Q_{Red}^*	Q_{Ox}^*
Al CB	1	2,9 μAh	1,2 μAh	13,7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	5,8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
	2	2,5 μAh	1,0 μAh	11,8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	4,7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
Cu CB	1	5,0 μAh	1,1 μAh	23,9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	5,4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
	2	4,9 μAh	1,1 μAh	23,2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	5,1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$

Die Reduktionskapazität Q_{Red} von Cu CB ist ungefähr doppelt so groß wie die von Al CB. Das spricht für eine Überlagerung von der elektrochemischen Reaktion zwischen Ruß und Li^+ mit der Reduktion von CuO an Cu CB. Die Oxidationskapazität ist hingegen für beide Stromabnehmer nahezu gleich. Das bedeutet, dass die elektrochemische Reduktion von CuO zu einem Großteil irreversibel ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Resultat von Kim et al.^[197]. Die Entladekapazität von Ruß beträgt in dem untersuchten Potentialbereich ca. $5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Laut Gnanamuthu et al. findet der Hauptteil der elektrochemischen Reaktion zwischen Ruß und Li^+ bei einem Potential von weniger als 1,0 V statt, wobei eine Entladekapazität von ca. $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen wird^[193]. Durch den Wert für das reduktive Abschaltpotential von 1,0 V lässt sich die geringe, gemessene Kapazität des Rußes erklären.

Um den Kapazitätsbeitrag der elektrochemischen Reaktion zwischen Ruß und Li^+ von den mit Ruß beschichteten Stromabnehmer für die Entladekapazität (Oxidation) von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden abzuschätzen, wird die in dieser Arbeit eingestellte, durchschnittliche Beladung an $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($m_{\text{LTO}} = 2,45 \text{ mg}$) betrachtet. Ausgehend von der theoretischen Kapazität des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($175 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) wird eine absolute Kapazität von $429 \mu\text{Ah}$ erhalten. Wird nun die Entladekapazität der mit Ruß beschichteten Stromabnehmer (ca. $1 \mu\text{Ah}$) mit der Entladekapazität des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ korreliert, erhält man einen Kapazitätsbeitrag des Stromabnehmers von weniger als 0,5 %. Somit ist der Kapazitätsbeitrag des Stromabnehmers vernachlässigbar gering.

4.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden

4.2.1 PVDF als Binder

4.2.1.1 Einfluss des Stromabnehmers

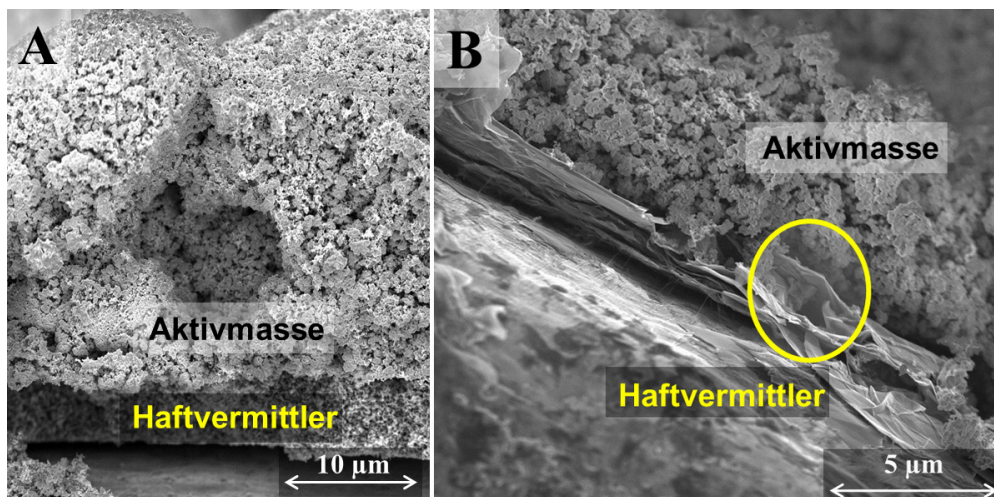


Abbildung 4-6: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder unter Verwendung von (A) Al CB sowie (B) Al GnP als Stromabnehmer

In Abbildung 4-6 ist die Anbindung der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Aktivmasse an kohlenstoffbeschichtete Stromabnehmer dargestellt. Die Aktivmasse ist intensiv mit dem Ruß beschichteten Stromabnehmer verbunden (siehe Abbildung 4-6 A). Ferner wird eine klare Trennung der beiden Schichten beobachtet, die durch die kompaktere Morphologie des Haftvermittlers im Vergleich zu der Struktur der Aktivmasse sichtbar wird. Im Gegensatz dazu ragt die GnP-

Beschichtung partiell in die Aktivmasse hinein, dargestellt in der Markierung der Abbildung 4-6 B. Somit werden direkte Leitfähigkeitspfade zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer hergestellt.

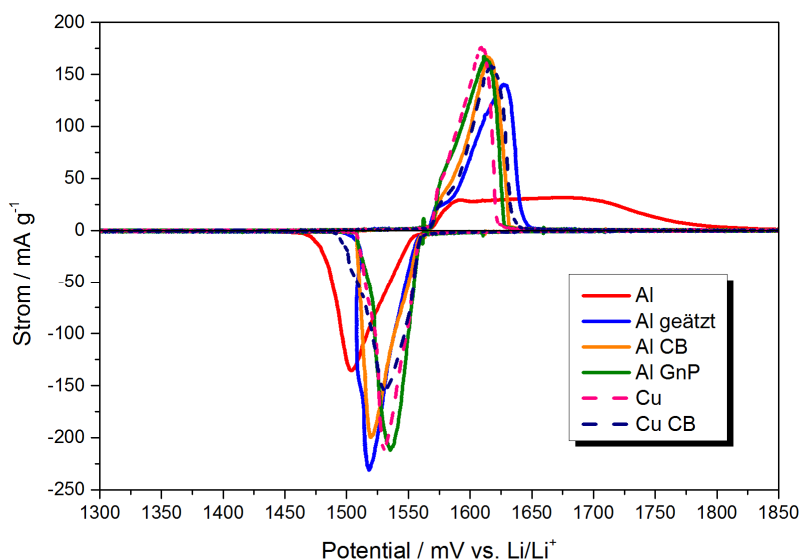


Abbildung 4-7: CVs von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers

In Abhängigkeit des Stromabnehmers wurden die in Abbildung 4-7 gezeigten CVs aufgenommen, um die grundlegenden, elektrochemischen Prozesse des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu analysieren. Generell wird ein Reduktionspeak bei einem Potential von ca. 1500 mV sowie ein Oxidationspeak im Potentialbereich von 1600 mV beobachtet. Im Zuge der Reduktion (Ladevorgang) werden Li^+ in die Spinellstruktur des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eingelagert, wobei maximal 60 % des Ti^{4+} zu Ti^{3+} reduziert wird. Während der Oxidation (Entladevorgang) werden gemäß Gleichung 1-26 Li^+ aus $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ extrahiert und Ti^{3+} wird zu Ti^{4+} oxidiert^[57].

Unter der Verwendung von Aluminium wird ein ungewöhnlich breiter Oxidationspeak beobachtet, der eine kinetische Limitierung der Lithiumauslagerung anzeigt. Außerdem ist der Reduktionspeak im Vergleich zu den anderen Proben breiter und in Richtung eines geringeren Reduktionspotentials verschoben, resultierend in der höchsten Polarisierung. Das bedeutet insgesamt eine kinetische Hemmung der Redoxreaktion. Die Oxidation wird aufgrund der höheren Abweichung von dem Redoxpotential des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1,55 V)^[57] stärker kinetisch gehemmt als die Reduktion. Um die Ursache der kinetischen Limitierung der Redoxreaktion zu erklären, muss einerseits der Reaktionsmechanismus der Ein- bzw. Ausla-

gerung von Lithium betrachtet und andererseits müssen die Eigenschaften der Aluminiumfolie berücksichtigt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist sehr gering ($10^{-13} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)^[198]. Im Gegensatz dazu weist die lithiumreiche Phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aufgrund des gemischten Valenzzustandes von Titan eine gute elektrische Leitfähigkeit auf^[199, 200]. Allerdings ist die elektrische Leitfähigkeit der aktiven Phase eine immens wichtige Eigenschaft für die Leistungsfähigkeit einer Elektrode. Während der Reduktion (Ladeprozess) wird an der Oberfläche des elektrisch schlecht leitenden $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ das elektrisch gut leitende $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gebildet. Dieser Vorgang verläuft von der Oberfläche des Partikels zum Kern. Dadurch wird ein schneller Elektronentransfer von der Partikeloberfläche zum Stromabnehmer realisiert, resultierend in einem scharfen Reduktionspeak. Der scharfe Reduktionspeak wird hierbei für alle Proben beobachtet. Im Gegensatz dazu wird während der Oxidation (Entladeprozess) an der Partikeloberfläche das elektrisch gut leitfähige $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in das elektrisch isolierende $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ umgewandelt. Das bedeutet, dass die Kinetik der Oxidation durch die geringe elektrische Leitfähigkeit der an der Partikeloberfläche befindlichen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Phase limitiert wird, d. h. der Elektronentransfer ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das führt wiederum zu einer Hemmung des Elektronentransfers von den Aktivpartikeln zum Stromabnehmer^[201]. Allerdings wird der breite Oxidationspeak ausschließlich unter der Verwendung von Aluminium beobachtet. Deshalb müssen die Eigenschaften des Aluminiums näher betrachtet werden. Wie bereits im Kapitel 4.1.2 beschrieben, befindet sich auf der Aluminiumoberfläche das elektrisch isolierende Al_2O_3 ^[158]. Somit müssen die Elektronen während des Entladeprozesses zwei elektrisch isolierende Schichten passieren. Die Energie der Elektronen ist somit nach dem Austritt aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu gering, um deren ungehinderten Transport durch die Al_2O_3 -Schicht zu realisieren. Schlussfolgernd ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Oxidationsvorganges unter Verwendung von Aluminium der Elektronentransfer durch zwei elektrisch isolierende Schichten, resultierend in einem breiten Oxidationspeak.

Die Probe mit Kupfer zeigt indes scharfe Peaks für die Redoxreaktion. Außerdem werden sowohl das Oxidations- als auch das Reduktionspotential in Richtung des Redoxpotentials von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ verschoben. Somit wird der Elektronentransfer von der Aktivmasse zum Stromabnehmer durch die Substitution von Aluminium durch Kupfer erheblich verbessert. Dieser Effekt kann durch die Eigenschaften des Kupfers erklärt werden. Kupfer bildet

zwar, wie nahezu alle Metalle, eine natürliche Oxidschicht auf der Metalloberfläche aus, aber im Gegensatz zu Al_2O_3 ist die natürliche Oxidschicht auf Kupfer ein Halbleiter^[158]. Daraus lässt sich ableiten, dass der Elektronentransfer zwischen der Aktivmasse und Kupfer nicht durch eine elektrisch isolierende Schicht beeinträchtigt wird. Deshalb wird in wissenschaftlichen Abhandlungen bezüglich der elektrochemischen Charakterisierung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Materialien vorwiegend Kupfer als Stromabnehmer eingesetzt^[59, 202 - 205].

Wird Kupfer kohlenstoffbeschichtet, werden die Redoxpeaks im Vergleich zu der Elektrode mit unbehandeltem Kupfer etwas verbreitert. Außerdem wird die Oxidationsreaktion in Richtung eines höheren Potentials verschoben. Das bedeutet, dass der Elektronentransfer durch die Kohlenstoffbeschichtung behindert wird. Dieser Effekt kann mit der Abscheidung von den Kupferoxiden auf der Oxidschicht von Kupfer während der Temperaturbehandlung von Cu CB erklärt werden (siehe Kapitel 4.1.3).

Das alkalische Ätzen von Aluminium führt im Vergleich zu Aluminium ebenso zu spitzzulaufenden Peaks und zu einer Verschiebung der Redoxpotentiale. Somit wird auch hier der Elektronentransfer verbessert.

Durch die Kohlenstoffbeschichtung der Aluminiumfolie wird im Vergleich zu reinem Aluminium ein scharfer Oxidationspeak sowie eine Verschiebung der Redoxpotentiale in Richtung des Redoxpotentials von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beobachtet. Außerdem ist der Oxidationsprozess im Vergleich zum geätzten Aluminium in Richtung eines höheren Potentials verschoben. Das bedeutet generell eine Verbesserung des Elektronentransfers von der Beschichtung zum Stromabnehmer. Ferner wird eine Beschleunigung der Oxidation gegenüber der Verwendung von geätztem Aluminium erreicht. Daraus wird abgeleitet, dass die Kohlenstoffbeschichtung die effektivere Maßnahme zur Verbesserung des elektrischen Kontaktes darstellt.

Tabelle 4-8 zeigt eine Zusammenfassung der Reduktions- und Oxidationspotentiale von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit unterschiedlichen Stromabnehmern. Generell ist das Oxidationspotential stärker als das Reduktionspotential vom Redoxpotential des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ verschoben. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem Reaktionsmechanismus der Ein- bzw. Auslagerung von Lithium.

Tabelle 4-8: Ermittelte Potentiale für den Oxidations- sowie den Reduktionsvorgang an den jeweiligen Strommaxima mit Angabe der Polarisierung zwischen dem Oxidations- und Reduktionsvorgang $\Delta(\varepsilon_{Ox} - \varepsilon_{Red})$ aus dem CV aus Abbildung 4-7

Stromabnehmer	Oxidationspotential ε_{Ox}	Reduktionspotential ε_{Red}	$\Delta(\varepsilon_{Ox} - \varepsilon_{Red})$
Al	1682 mV	1504 mV	178 mV
Al geätzt	1627 mV	1518 mV	109 mV
Al CB	1614 mV	1519 mV	95 mV
Al GnP	1612 mV	1535 mV	77 mV
Cu	1610 mV	1531 mV	79 mV
Cu CB	1617 mV	1530 mV	87 mV

Die Polarisierung stellt den Potentialunterschied zwischen dem Oxidations- und dem Reduktionsvorgang dar. Je kleiner die Polarisierung ist, desto geringer ist die Abweichung vom theoretischen Redoxpotential. Daraus folgt, dass eine schnelle Kinetik der Redoxreaktion durch eine geringe Polarisierung angezeigt wird. Die Polarisierung ändert sich in folgender Reihenfolge: Al GnP \approx Cu < Cu CB < Al CB < Al geätzt \ll Al. Da die Zusammensetzung der Aktivmasse konstant ist, kann aus dieser Reihenfolge die Qualität des elektrischen Kontaktes zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse abgeleitet werden. Der geringste Widerstand zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse wird somit mit Al GnP bzw. mit Cu und der höchste Widerstand mit Aluminium erhalten.

Der bessere elektrische Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer unter Verwendung von Al GnP im Vergleich zu Al CB wird wie folgt interpretiert:

- 1) Die GnP des Haftvermittlers haben im Vergleich zu Ruß einen direkten Kontakt zur Aktivmasse, sodass eine bessere Elektronenleitfähigkeit von der Aktivmasse zum Stromabnehmer resultiert. Außerdem ist die Schichtdicke des Ruß-Haftvermittlers dicker (siehe Abbildung 4-1). Zwischen den Rußpartikeln können darüber hinaus Kontaktwiderstände auftreten.
- 2) Vedder et al. berichten über eine Korrelation zwischen der Reaktionszeit der Aluminium-Wasser-Reaktion mit der Dicke der neu ausgebildeten Passivschicht. Mit zunehmender Dauer nimmt die Dicke der Oxihydroxidschicht zu^[180]. Aufgrund der

höheren Oberflächenrauigkeit von Al GnP im Vergleich zu Al CB (siehe Tabelle 4-1) kann das Wasser während der Trocknung der Stromabnehmer schneller von Al GnP als von Al CB verdampfen. Das führt zu einer geringeren Kontaktzeit zwischen Aluminium und Wasser. Daraus wird geschlussfolgert, dass die gebildete Oxihydroxidschicht auf der Aluminiumoberfläche im Falle von Al GnP dünner als bei Al CB ist, resultierend in einem geringeren Widerstand.

Tabelle 4-9: Per Integration ermittelte Ladung der Reduktion Q_{Red} , der Oxidation Q_{ox} sowie der irreversiblen Kapazität Q_{Irr} mit Angabe des Coulomb-Wirkungsgrades von unverdichteten PVDF-Li₄Ti₅O₁₂-Elektroden in Abhängigkeit des Stromabnehmers

Strom-abnehmer	Zyklus	Q_{Red}	Q_{ox}	Q_{Irr}	Coulomb-Wirkungsgrad
Al	1	154,3 mAh·g ⁻¹	147,8 mAh·g ⁻¹	4,9 mAh·g ⁻¹	92,8 %
	2	148,0 mAh·g ⁻¹	145,9 mAh·g ⁻¹	2,4 mAh·g ⁻¹	97,0 %
Al geätzt	1	157,9 mAh·g ⁻¹	155,3 mAh·g ⁻¹	5,5 mAh·g ⁻¹	95,0 %
	2	155,2 mAh·g ⁻¹	154,3 mAh·g ⁻¹	3,9 mAh·g ⁻¹	97,0 %
Al CB	1	153,9 mAh·g ⁻¹	152,1 mAh·g ⁻¹	5,6 mAh·g ⁻¹	95,4 %
	2	151,9 mAh·g ⁻¹	151,4 mAh·g ⁻¹	3,5 mAh·g ⁻¹	97,4 %
Al GnP	1	164,2 mAh·g ⁻¹	162,6 mAh·g ⁻¹	5,5 mAh·g ⁻¹	95,8 %
	2	162,3 mAh·g ⁻¹	161,8 mAh·g ⁻¹	3,2 mAh·g ⁻¹	97,8 %
Cu	1	154,2 mAh·g ⁻¹	152,7 mAh·g ⁻¹	4,2 mAh·g ⁻¹	96,4 %
	2	152,2 mAh·g ⁻¹	152,2 mAh·g ⁻¹	2,6 mAh·g ⁻¹	98,3 %
Cu CB	1	155,9 mAh·g ⁻¹	153,4 mAh·g ⁻¹	5,0 mAh·g ⁻¹	95,4 %
	2	153,0 mAh·g ⁻¹	152,2 mAh·g ⁻¹	3,5 mAh·g ⁻¹	97,3 %

Zur Bewertung der Reversibilität der elektrochemischen Prozesse sind die Ladungen für die jeweiligen Redoxprozesse in der Tabelle 4-9 zusammengefasst. Generell wird eine irreversible, reduktive Kapazität ermittelt, wobei der irreversible Beitrag im zweiten Zyklus sinkt. Daraus kann die Ausbildung eines SEI-artigen Oberflächenfilms abgeleitet werden (siehe Kapitel 4.1.3). Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu einigen Arbeiten über Li₄Ti₅O₁₂^[59, 65, 202, 205]. Von den Autoren wird eine Elektrolytstabilität bei dem Redoxpotential des Li₄Ti₅O₁₂ angenommen. Das Redoxpotential des Li₄Ti₅O₁₂ (1,55 V) liegt zwar im

Stabilitätsbereich des Elektrolyten, allerdings wurden in dieser Arbeit die CVs bis zu einem Reduktionsabschaltpotential von 1,0 V untersucht. Hierbei setzt die Elektrolytzersetzung ab einem Potential von ca. 1,3 V ein (siehe Kapitel 4.1.3). Die Abweichung von der Literatur wird somit mit dem Wert für das Abschaltreduktionspotential erklärt. Außerdem stimmt das in dieser Arbeit ermittelte Ergebnis mit den Arbeiten von Kim et al. sowie von He et al. überein^[195, 196].

Die Reversibilität der Lithiumein- bzw. -auslagerung wird mit allen Stromabnehmern realisiert. Insgesamt korreliert die ermittelte Kapazität mit der Tendenz der Potentiallage der Redoxreaktionen des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Die geringste Entladekapazität (Q_{ox}) sowie der geringste Coulomb-Wirkungsgrad wird bei der Probe mit Aluminium beobachtet. Das bedeutet, dass der schlechte elektrische Kontakt nicht nur die Potentiallage, sondern auch die Kapazität beeinflusst. Aufgrund des sehr guten elektrischen Kontaktes der Beschichtung mit dem Stromabnehmer hat die Elektrode mit Al GnP die höchste Lade- bzw. Entladekapazität.

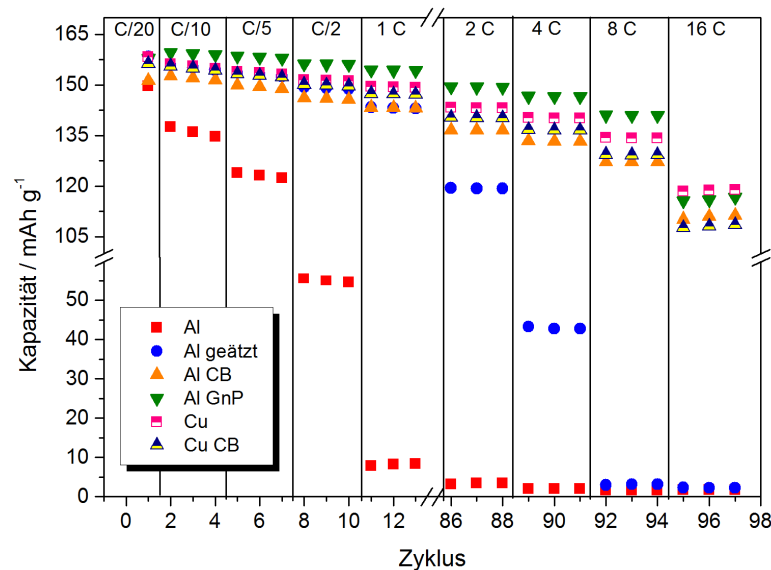


Abbildung 4-8: Entladekapazität von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des gewählten Stromabnehmers

Ergänzend zu der Ergebnisbewertung von CVs ist in Abbildung 4-8 die Entladekapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers als Funktion der C-Rate dargestellt. Der Trend des Kapazitätsverlaufes bis zu 8 C spiegelt direkt die Tendenz der Re-

sultate aus den CVs (siehe Abbildung 4-7, Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9) wider, d. h. der elektrische Kontakt zwischen der Beschichtung und dem Stromabnehmer steht in einem direkten Zusammenhang mit der Entladekapazität. Besonders auffällig ist der deutliche Kapazitätsabfall ab C/10 der Elektrode mit Aluminium. Der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Beschichtung wird zwar durch das Ätzen von Aluminium verbessert, aber ab 2 C sinkt die Kapazität gegenüber den Elektroden mit kohlenstoffbeschichtetem Aluminium bzw. mit den Kupferfolien signifikant ab.

Bei 16 C nähert sich die Kapazität von den Elektroden mit Al GnP, Al CB, Kupfer sowie Cu CB an. Das heißt bei 16 C wird die Entladekapazität durch die Eigenschaften der Aktivmasse dominiert. Insgesamt wird mit Al GnP, Al CB, Kupfer sowie Cu CB als Stromabnehmer eine Kapazität von mehr als $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 16 C erreicht, gleichbedeutend mit der Realisierung von hochstromfähigen Elektroden.

Eine ähnliche Tendenz wird von Wu et al. beobachtet (siehe Kapitel 1.4.2)^[116]. Im Gegensatz zu den Resultaten von Wu et al. korreliert allerdings die Benetzung der unterschiedlichen Stromabnehmer mit einer PVDF / NMP Binderlösung jedoch nicht mit dem elektrochemischen Verhalten (siehe Tabelle 4-3). Beispielsweise wird Aluminium ähnlich gut wie Kupfer benetzt, aber die Kapazität der Elektrode mit Kupfer ist deutlich höher als bei der Probe mit Aluminium. Ferner wird Cu CB besser als Kupfer benetzt, aber die elektrochemische Charakteristik verhält sich dem entgegengesetzt (siehe Tabelle 4-8 und Abbildung 4-8). Insgesamt wird eine effektive und kostengünstige Oberflächenmodifikation des Aluminiums durch einen siebgedruckten Haftvermittler realisiert.

Die Abbildung 4-9 zeigt die Energiedichte von den in Abbildung 4-8 gezeigten Elektroden bei 1 C. Durch die Verwendung von Al GnP wird die höchste, gravimetrische Energiedichte erzielt. Mit Kupfer als Stromabnehmer wird zwar eine hervorragende Kapazität erreicht, aber durch das höhere Gewicht von Kupfer im Vergleich zu kohlenstoffbeschichteten Aluminiumfolien resultiert eine um bis zu 35 % geringere Energiedichte. Somit kann das schwere und teure Kupfer durch günstige und leichte, kohlenstoffbeschichtete Aluminiumfolien ersetzt werden.

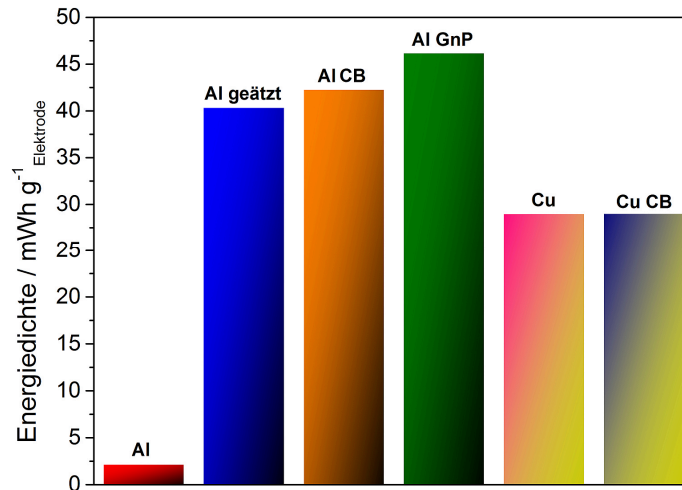


Abbildung 4-9: Auf die Gesamtelektrodenmasse bezogene Energiedichte von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder bei 1 C in Abhängigkeit des Stromabnehmers, das durchschnittliche Entladepotential zur Berechnung der Energiedichte ist auf die SHE bezogen

4.2.1.2 Einfluss der Verdichtung

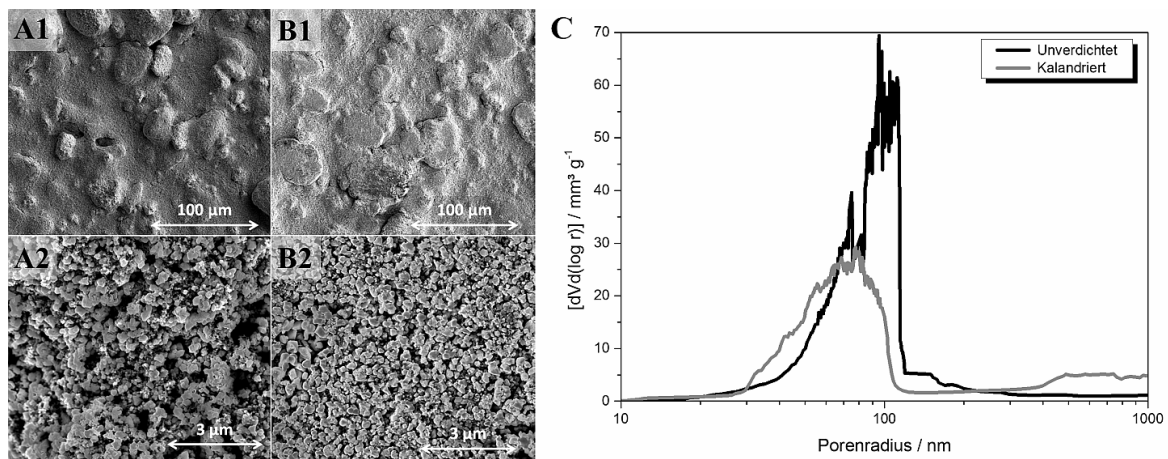


Abbildung 4-10: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorke, Universität Duisburg-Essen) einer (A) unverdichteten und einer (B) mit 4 kbar gepressten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode mit PVDF als Binder (A1, B1: 500-fache Vergrößerung, A2, B2: 15000-fache Vergrößerung), (C) Porenradienverteilung (Marc Borbe, AK Prof. Dr. D. Lupascu, Universität Duisburg-Essen) von PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung

Abbildung 4-10 zeigt REM-Aufnahmen einer (A) unverdichteten sowie einer (B) verdichteten Elektrode (B). Durch das Verdichten wird die Oberfläche der Beschichtung geglättet (B1). Somit wird die interpartikuläre Anbindung verbessert. Ferner wird die Mikrostruktur (A2 und B2) durch das Verdichten beeinflusst. Der Abstand zwischen den Parti-

keln wird verkürzt, der Porendurchmesser und das Porenvolumen verringert. Die gleiche Tendenz wird bei Elektroden mit $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ bzw. LiFePO_4 als Aktivmaterialien festgestellt^[137 - 139]. Der Einfluss der Verdichtung auf die Morphologie der PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode ist somit ähnlich.

Um die Porenstruktur in Abhängigkeit der Verdichtung detaillierter zu untersuchen, wurde die Porenradienverteilung mittels Quecksilberporosimetrie gemessen, dargestellt in Abbildung 4-10 (C). Durch das Verdichten wird die absolute Porenanzahl in etwa halbiert und der Porenradius verringert. Die Messung der Porenradienverteilung bestätigt somit die Beobachtung aus den REM-Aufnahmen.

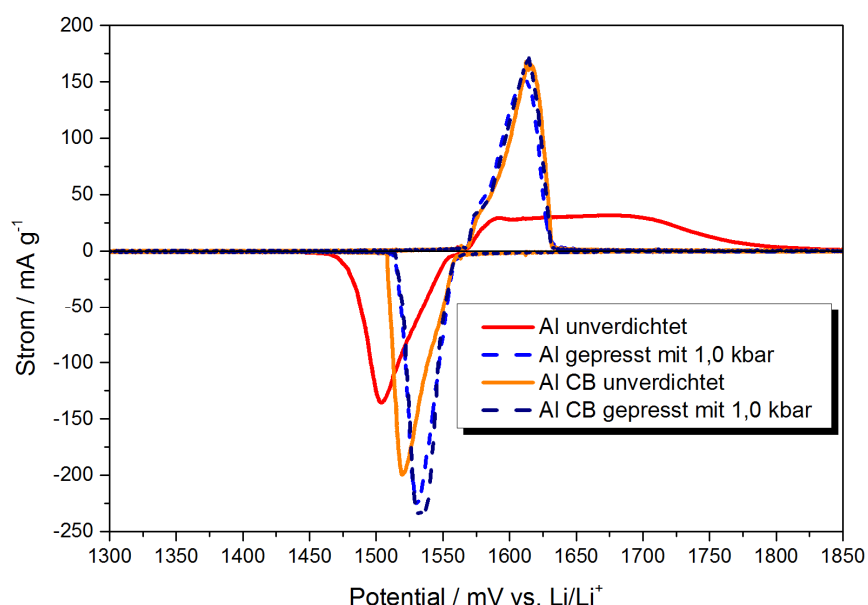


Abbildung 4-11: CVs von unverdichteten sowie mit 1 kbar gepressten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder, exemplarisch ist eine Probe mit Aluminium bzw. mit Al CB als Stromabnehmer gezeigt

In Abbildung 4-11 sind CVs von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung dargestellt. Exemplarisch sind Proben mit Aluminium sowie mit Al CB als Stromabnehmer gezeigt. Der breite Oxidationspeak der Probe mit Aluminium wird durch das Verdichten in einen scharfen Peak umgewandelt. Außerdem wird das Reduktionspotential um 27 mV in Richtung eines höheren Potentials verschoben, wodurch sich die Polarisation um 97 mV auf 81 mV verringert. Ferner steigt die Entladekapazität um $2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ auf $149,8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Dadurch wird insgesamt eine Verbesserung der Reaktionskinetik angezeigt und die Aktiv-

masse wird effektiver genutzt. Die scharfen Peaks der verdichteten Probe werden ebenso von Lin et. beobachtet^[206]. Jedoch wurde die unverdichtete Probe nicht untersucht.

Die Probe mit Al CB zeigt eine Verringerung der Polarisierung um 13,7 mV auf 81,4 mV. Die Entladekapazität steigt um 2,6 mAh·g⁻¹ auf 154,7 mAh·g⁻¹. Somit werden auch hier durch das Verdichten eine Verbesserung der Reaktionskinetik und eine effektivere Nutzung der Aktivmasse erzielt.

Um die Beschleunigung der elektrochemischen Reaktionen zu verstehen, wird zunächst der Einfluss des Verdichtens auf die Elektrodenstruktur (siehe Abbildung 4-10) betrachtet. Durch die bessere interpartikuläre Anbindung der verdichteten Probe werden die Diffusionswege der Elektronen innerhalb der Aktivmasse reduziert. Daraus kann eine bessere elektrische, interpartikuläre Anbindung hergeleitet werden, resultierend in einer Begünstigung des Elektronentransfers innerhalb der Aktivmasse. Dieser Interpretationsansatz wird durch die Arbeiten von Lu et al., Chen et al. sowie Tran et al. bestätigt^[138 - 140].

Allerdings ist dieser Ansatz nicht ausreichend, weil der Einfluss der Verdichtung in Abhängigkeit des Stromabnehmers unterschiedlich ist. Kim et al. interpretierten die höhere Kapazität und eine geringere Polarisierung einer verdichteten Li₄Ti₅O₁₂-Elektrode gegenüber dem unverdichteten Analogon mit einem deutlich verbesserten Kontakt der Aktivmasse mit Aluminium^[207]. Durch das Verdichten wird die Aktivmasse an den Stromabnehmer gedrückt, womit mehr Partikel mit dem Stromabnehmer kontaktiert werden. Der Kontaktwiderstand zwischen dem Aluminium und der Aktivmasse nimmt somit ab. Im Falle von Al CB wird der Elektronentransfer zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse durch die chemische Veränderung der Aluminiumoberfläche verbessert. Das Verdichten bewirkt indes keine deutliche Reduzierung des Kontaktwiderstandes zwischen Al CB und der Aktivmasse. Somit kann insgesamt davon ausgegangen werden, dass durch das Verdichten der Li₄Ti₅O₁₂-Elektrode mit Aluminium eine mechanische Modifizierung der Kontaktfläche zwischen dem Metall und der Aktivmasse hervorgerufen wird. Dadurch wird der Elektronentransfer zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivschicht erheblich verbessert, angezeigt durch einen scharfen Oxidations- bzw. Reduktionspeak (siehe Abbildung 4-11). Insgesamt wird hauptsächlich der elektrische Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer durch das Verdichten verbessert. Eine innigere interpartikuläre Verknüpfung trägt indes weniger zur Verbesserung des Elektronentransfers bei.

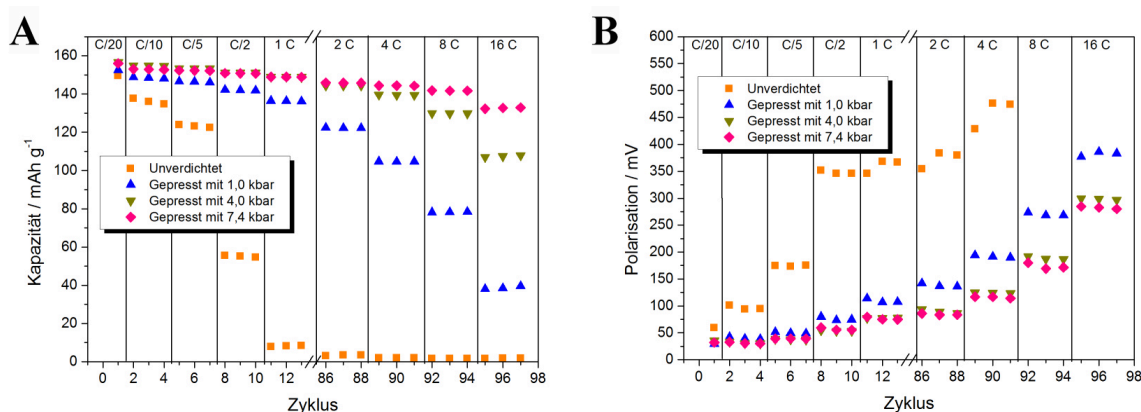


Abbildung 4-12: (A) Entladekapazität sowie (B) Polarisation von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder und Aluminium als Stromabnehmer als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Pressdruckes

Um den Einfluss der Verdichtung auf das elektrochemische Verhalten genauer zu untersuchen, wurde der Pressdruck zwischen 1 kbar und 7,4 kbar variiert. Abbildung 4-12 zeigt (A) die Entladekapazität sowie (B) die Polarisation als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Pressdruckes unter der Verwendung von Aluminiumfolie. Mit steigendem Pressdruck wird die Entladekapazität erhöht und die Polarisation gesenkt. Dieser Trend entspricht grundsätzlich den Ergebnissen aus den CVs der Abbildung 4-11. Eine Kapazität von ca. $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 16 C wird bei der stark verdichteten Elektrode festgestellt, gleichbedeutend mit der Realisierung einer hochleistungsfähigen Elektrode. Die Kapazitätzunahme und die Polarisationsenkung zeigt eine Verbesserung der Reaktionskinetik mit zunehmender Verdichtung an. Somit wird das Argument der mechanischen Modifizierung der Kontaktfläche zwischen Aluminium und der Aktivmasse unterstützt.

Um den Einfluss der Verdichtung in Abhängigkeit des Stromabnehmers zu untersuchen, ist in Abbildung 4-13 die Entladekapazität (A) bei 1 C sowie (B) bei 16 C in Abhängigkeit der Vorbehandlung des Aluminiums als Funktion des Pressdruckes aufgetragen. Generell steigt die Kapazität sowohl bei 1 C als auch bei 16 C mit einem zunehmenden Pressdruck. Die größte Kapazitätzunahme mit steigendem Pressdruck zeigt die Elektrode mit Aluminium. Ab einer Verdichtung mit einem Druck von 4 kbar werden für Elektroden mit Aluminium bzw. mit geätzter Aluminiumfolie hochstromfähige Anoden erhalten (siehe Abbildung 4-13 B). Daraus kann abgeleitet werden, dass auch bei der Verwendung von geätzter Aluminiumfolie die Kontaktfläche zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse durch das Verdichten mechanisch modifiziert wird.

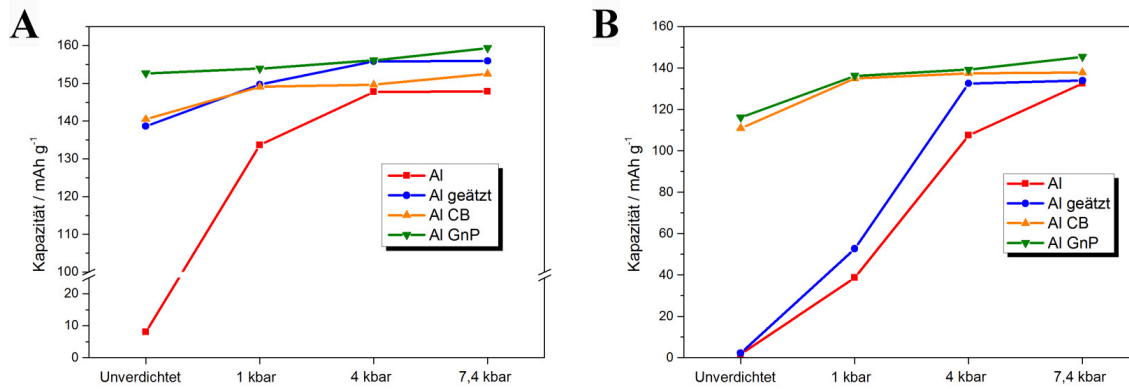


Abbildung 4-13: Entladekapazität bei (A) 1 C sowie bei (B) 16 C von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder in Abhängigkeit der Verdichtung und der Vorbehandlung von Aluminium

Die Elektroden mit kohlenstoffbeschichtetem Aluminium zeigen indes einen deutlich geringeren Kapazitätsanstieg in Abhängigkeit der Verdichtung. Das deutet darauf hin, dass durch das Verdichten vorwiegend der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse verbessert wird.

Durch das Verdichten wird zwar der Elektronentransfer zwischen der Aktivmasse und dem Aluminium signifikant verbessert, aber weder bei 1 C noch bei 16 C wird die Kapazität der Elektroden mit kohlenstoffbeschichtetem Aluminium erreicht. Daraus kann in Summe abgeleitet werden, dass eine Verbesserung des Elektronentransfers durch eine Kombination von chemischer und mechanischer Modifikation des Stromabnehmers realisiert wird. Die Verringerung des interpartikulären Abstandes kann außerdem zu einer Verbesserung des Elektronentransfers innerhalb der Aktivmasse führen. Allerdings überwiegt hier die Verbesserung des Kontaktes zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse. Die beste Konfiguration für dieses Bindersystem ist eine mit 7,4 kbar verdichtete Elektrode mit Al GnP als Stromabnehmer. Dieser Zusammenhang wird beim Vergleich der auf $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bezogenen Energiedichte von Proben mit Aluminium bzw. mit Al GnP verdeutlicht, dargestellt in Abbildung 4-14.

Durch das Verdichten mit einem Pressdruck von 7,4 kbar steigt die Energiedichte der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode mit Aluminium um einen Faktor von 20. Die Energiedichte der Elektrode mit Al GnP wird durch das Verdichten mit 7,4 kbar um den Faktor von 1,1 erhöht. Durch die Kohlenstoffbeschichtung des Aluminiums wird die Energiedichte der mit 7,4 kbar verdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode um ca. 7 % angehoben.

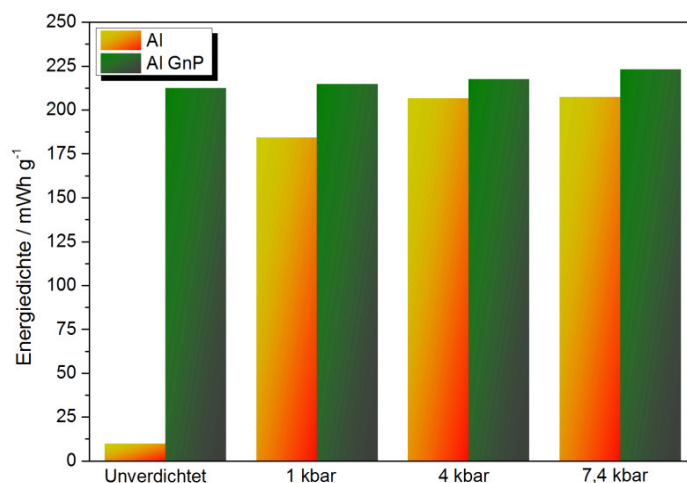


Abbildung 4-14: Energiedichte bei 1 C in Abhängigkeit der Verdichtung von PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Aluminium bzw. Al GnP als Stromabnehmer, das durchschnittliche Entladepotential zur Berechnung der Energiedichte ist auf die SHE bezogen

4.2.2 Na-CMC als Binder

Im Kapitel 4.2.1 wurde gezeigt, dass der elektrische Kontakt zwischen der Beschichtung und dem Stromabnehmer durch einen Haftvermittler mit Na-CMC als Binderpolymer deutlich verbessert wird. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass das Bindersystem PVDF / NMP der Aktivmasse durch eine wasserbasierte Na-CMC-Bindermatrix substituiert werden kann. Außerdem könnte auf eine Vorbehandlung des Aluminiums verzichtet werden. Um diese These auf ihre Gültigkeit zu prüfen, wurden in Abhängigkeit des Verdichtungsgrades und des Stromabnehmers entsprechende Elektroden hergestellt und charakterisiert. Als Stromabnehmer dienen Aluminium, Kupfer, Al CB sowie Al GnP.

4.2.2.1 Einfluss des Stromabnehmers

Die Abbildung 4-15 zeigt Lade- bzw. Entladekurven bei 1 C von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Generell wird ein Ladeplateau bei einem Potential von ca. 1,55 V und ein Entladeplateau bei ca. 1,60 V beobachtet. Dadurch wird auch bei diesem Bindersystem eine kinetische Hemmung des Entladeprozesses (Oxidation) angezeigt (siehe Kapitel 4.2.1). Die geringste Abweichung vom Redoxpotential des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ während der Oxidation zeigt die Elektrode mit Al GnP als Stromabnehmer, gefolgt von den Elektroden mit Kupfer, Al CB und Aluminium (siehe Vergrößerung des Potentialbereiches zwischen

1588 und 1638 mV der Abbildung 4-15). Die Elektroden mit Aluminium als Stromabnehmer zeigen ein unterschiedliches elektrochemisches Verhalten auf. Proben, die aus der Mitte der hergestellten Elektrode ausgeschnitten wurden, weisen einerseits eine geringere Kapazität als die Proben von dem Randbereich auf und andererseits wird sowohl für den Oxidations- als auch für den Reduktionsprozess eine größere Abweichung vom Redoxpotential des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beobachtet.

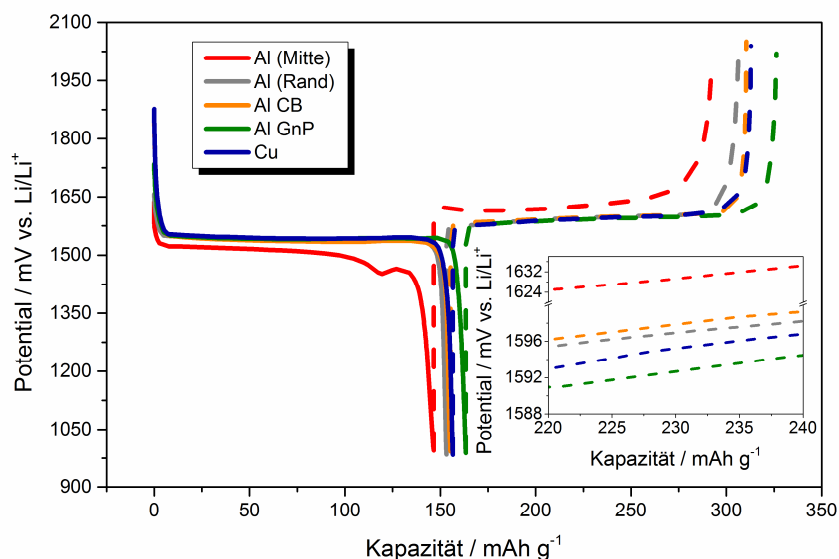


Abbildung 4-15: Lade- sowie Entladekurven bei 1 C von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit Na-CMC als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers, die Ladekurven sind als durchgezogene Linien, die Entladekurven als gestrichelte Linien gekennzeichnet

Im Kapitel 4.2.1 wurde bereits festgestellt, dass der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse einen großen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten hat. Im Gegensatz zu PVDF wurde Na-CMC in einem wässrigen Lösungsmittel gelöst, d. h. während der Elektrodenherstellung tritt der Stromabnehmer mit Wasser in Kontakt. Allerdings wird durch die Kohlenstoffbeschichtung des Aluminiums die Metalloberfläche gegenüber der Aluminium-Wasser-Reaktion geschützt. Daher ist anzunehmen, dass die Oxihydroxidschicht auf der Metalloberfläche unter der Verwendung von Aluminium dicker ist als bei Al CB oder Al GnP (siehe 1) des Kapitels 4.2.1.1). Das führt zu einem schlechteren elektrischen Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivschicht, resultierend in einer geringeren Kapazität und einer höheren Polarisierung. Das wird besonders bei den Elektroden vom Mittelbereich ersichtlich. Der Kupferstromabnehmer ist ge-

genüber Wasser beständig, sodass keine elektrisch isolierende Schicht auf der Oberfläche gebildet wird, die den Elektronentransfer von der Aktivmasse zum Stromabnehmer beeinträchtigen könnte.

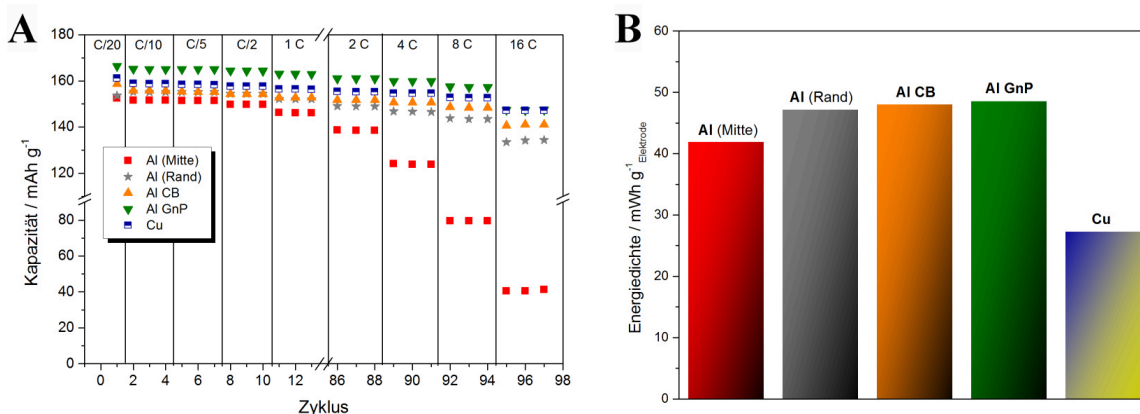


Abbildung 4-16: (A) Entladekapazität als Funktion der C-Rate sowie (B) Energiedichte bei 1 C von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Na-CMC als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers, das durchschnittliche Entladepotential zur Berechnung der Energiedichte ist auf die SHE bezogen

Abbildung 4-16 zeigt (A) die Entladekapazität als Funktion der C-Rate sowie (B) die Energiedichte bei 1 C von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Na-CMC als Binder in Abhängigkeit des gewählten Stromabnehmers. Grundsätzlich wird der Trend der Lade- bzw. Entladekurven aus Abbildung 4-15 widerspiegelt. Die höchste Kapazität zeigt die Elektrode mit Al GnP und die geringste Kapazität die Anode mit Aluminium als Stromabnehmer. Besonders hochstromfähige $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden bei 16 C werden mit Al GnP ($148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), Kupfer ($148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) sowie Al CB ($141 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) als Stromabnehmer erhalten. Außerdem ist die hohe Kapazität von $134 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ der Elektroden aus dem Randbereich mit Aluminium erwähnenswert. Das Resultat kann direkt mit dem elektrischen Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse korreliert werden.

Aufgrund der hohen Kapazität und der geringsten Abweichung des Entladepotentials vom Redoxpotential des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (siehe Abbildung 4-15) wird die höchste Energiedichte bei der Elektrode mit Al GnP beobachtet. Die geringe Energiedichte der Elektrode mit Kupfer wird auch hier durch das hohe Gewicht des Stromabnehmers hervorgerufen.

Insgesamt kann in Übereinstimmung mit der Literatur Na-CMC als Binder für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden eingesetzt werden^[128, 129]. Allerdings muss die im Vergleich zu Kupfer günsti-

gere und leichtere Aluminiumfolie kohlenstoffbeschichtet werden, um hochstromfähige Elektroden zu realisieren.

4.2.2.2 Einfluss der Verdichtung

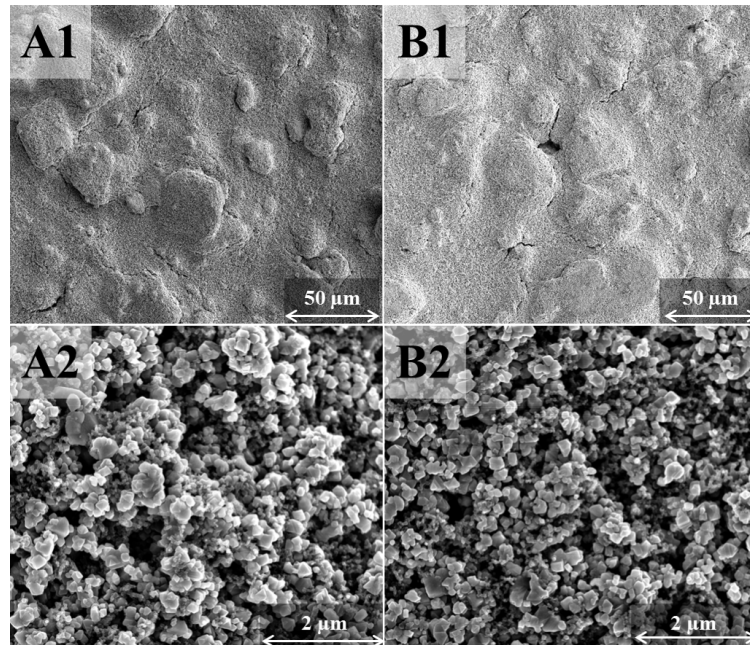


Abbildung 4-17: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von einer (A) unverdichteten und (B) gepressten (4 kbar) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode mit Na-CMC als Binder, A1 und B1 zeigen eine 600-fache Vergrößerung, A2 und B2 eine 20000-fache Vergrößerung

Abbildung 4-17 zeigt REM-Aufnahmen (A) einer unverdichteten sowie (B) einer verdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode mit Na-CMC als Binder. Durch das Verdichten wird die Oberfläche der Beschichtung geglättet (B1), resultierend in einer intensiveren, interpartikulären Anbindung. Außerdem wird die Mikrostruktur (A2 und B2) durch das Verdichten beeinflusst, wobei besonders die Porengröße reduziert wird.

In Tabelle 4-10 ist die Entladekapazität sowie die Polarisation bei 1 C in Abhängigkeit der Verdichtung dargestellt. Exemplarisch sind Elektroden mit Aluminium, Al GnP sowie Kupfer als Stromabnehmer gezeigt. Generell werden unabhängig vom Verdichtungsgrad eine geringe Polarisation sowie eine hohe Kapazität unter der Verwendung von Kupfer sowie Al GnP als Stromabnehmer erhalten. Dieses Ergebnis ist aufgrund der Resultate aus dem Kapitel 4.2.2.1 zu erwarten. Im Gegensatz zu den Elektroden mit PVDF (siehe Kapitel 4.2.1.2) wird durch die Erhöhung des Pressdruckes nicht zwangsläufig eine geringere

Polarisation sowie eine Kapazitätzunahme beobachtet. Vielmehr wird eine Abhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens vom Pressdruck und des verwendeten Stromabnehmers festgestellt.

Tabelle 4-10: Entladekapazität sowie Polarisation bei 1 C in Abhängigkeit der Verdichtung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Na-CMC als Binder unter der Verwendung von unterschiedlichen Stromabnehmern, die jeweils höchste Kapazität und geringste Polarisation ist fett hervorgehoben

Stromabnehmer	Verdichtung	Entladekapazität	Polarisation
Al (Mitte)	Unverdichtet	145,2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	106 mV
	1 kbar	145,8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	90 mV
	4 kbar	146,6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	85 mV
	7,4 kbar	142,3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	103 mV
Al GnP	Unverdichtet	162,4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	62 mV
	1 kbar	163,5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	61 mV
	4 kbar	161,5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	66 mV
	7,4 kbar	160,6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	72 mV
Cu	Unverdichtet	156,0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	55 mV
	1 kbar	155,2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	65 mV
	4 kbar	153,8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	69 mV
	7,4 kbar	153,7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	73 mV

Mit steigender Verdichtung wird die Kapazität der Elektroden mit Kupfer reduziert und die Polarisation erhöht, gleichbedeutend mit einer Hemmung der Reaktionskinetik mit zunehmendem Druck. Dieses Ergebnis stimmt mit der Beobachtung von Moretti et al. überein, die eine Kapazitätsverringerng durch das Verdichten von Na-CMC- TiO_2 -Anoden erhalten^[131]. Durch die Verringerung der Porengröße wird die Elektrolytpenetration der Elektrode erschwert und somit die Li^+ -Diffusion gehemmt. Dieser Effekt überlagert die Verbesserung des Elektronentransfers innerhalb der Beschichtung bzw. von der Aktivmasse zum Stromabnehmer^[137, 139, 140]. Bei verdichteten Elektroden mit Kupfer als Stromabnehmer ist somit der Li^+ -Transfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Das Verdichten der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode mit Al GnP mit einem Druck von 1 kbar bewirkt eine geringe Kapazitätserhöhung und eine marginale Reduzierung der Polarisierung. Das impliziert eine geringfügige Verbesserung des Elektronentransfers. Ab einer Verdichtung mit 4 kbar wird indes sukzessive die Kapazität gesenkt und die Polarisierung erhöht. Somit ist analog zu der Verwendung von Kupfer der Li^+ -Transfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Den gleichen Effekt stellen Mancini et al. an TiO_2 -Anoden fest^[130].

Bis zu einer Verdichtung mit 4 kbar wird die Kapazität der Elektroden mit Aluminium erhöht und die Polarisierung reduziert, gleichbedeutend mit einer Verbesserung des Elektronentransfers. Erst nach einer Verdichtung mit 7,4 kbar ist der Li^+ -Transfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

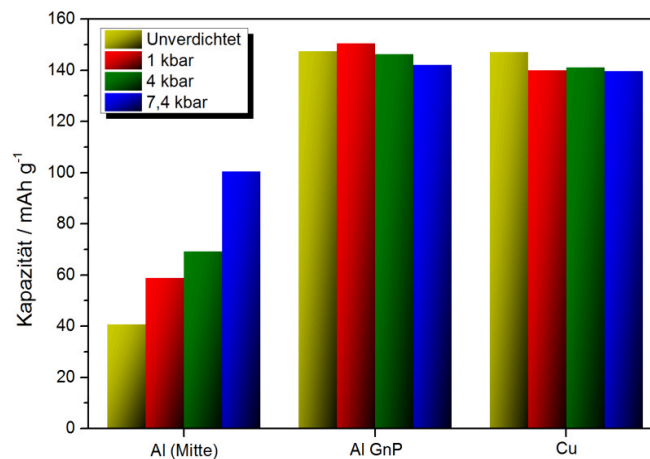


Abbildung 4-18: Entladekapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit Na-CMC als Binder bei 16 C in Abhängigkeit der Verdichtung unter der Verwendung von unterschiedlichen Stromabnehmern

Abbildung 4-18 zeigt die Entladekapazität bei 16 C in Abhängigkeit der Verdichtung unter der Verwendung der in Tabelle 4-10 dargestellten Elektrodenkonfigurationen. Generell wird eine hochstromfähige Elektrode mit Kupfer sowie mit Al GnP als Stromabnehmer realisiert. Außerdem wird eine ähnliche Tendenz wie beim Anlegen einer 1 C-Rate erhalten. Unter der Verwendung von Kupfer sinkt mit zunehmendem Pressdruck die Kapazität. Für die Elektrode mit Al GnP wird die höchste Kapazität bei einer Verdichtung mit 1 kbar beobachtet. Entgegen dem Trend bei 1 C wird die Kapazität bei 16 C der Elektrode mit Aluminium mit zunehmender Verdichtung erhöht. Daraus kann abgeleitet werden, dass bei einem hohen Stromfluss die Kapazität nicht durch den Li^+ -Transfer, sondern durch den

Elektronentransfer beschränkt wird. Der elektrische Kontakt zwischen Stromabnehmer und der Aktivmasse wird hier mit zunehmendem Pressdruck verbessert.

Die beste Konfiguration für dieses Bindersystem ist eine mit 1 kbar verdichtete Elektrode mit Al GnP als Stromabnehmer.

4.2.3 PAA als Binder

In diesem Kapitel wird PAA als Alternative zu Na-CMC als wasserlöslicher Binder für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden evaluiert. In Kapitel 4.1.2 wurde gezeigt, dass durch die Substitution von Na-CMC durch PAA die Dicke der Passivschicht an der Aluminiumoberfläche reduziert wird. Somit wird vermutet, dass der elektrische Kontakt zwischen Aluminium und der Aktivmasse verbessert werden kann. Es wird in Abhängigkeit des Stromabnehmers sowie der Verdichtung die Eignung von PAA als Binder für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden bewertet. Als Stromabnehmer dienen Aluminium, Kupfer, Al CB sowie Al GnP. Als Standardlösungsmittel fungiert analog zu der Verwendung von Na-CMC eine Mischung aus Wasser und Ethanol. Alternativ dazu wird eine rein wasserbasierte PAA-Lösung untersucht.

4.2.3.1 Einfluss des Stromabnehmers

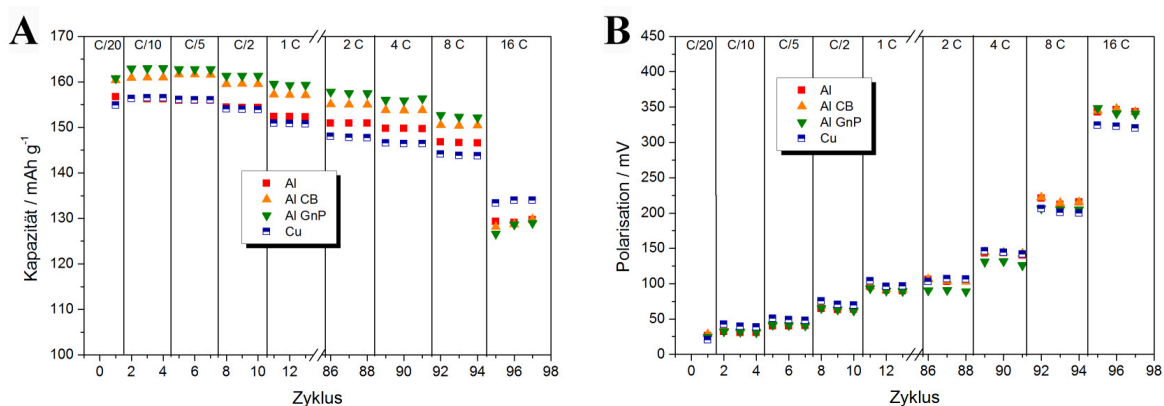


Abbildung 4-19: (A) Entladekapazität sowie (B) Polarisation als Funktion der C-Rate von PAA- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit des Stromabnehmers

Abbildung 4-19 zeigt (A) die Entladekapazität sowie (B) die Polarisation als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Stromabnehmers von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden. Im Gegensatz zu den anderen Bindersystemen (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.2) wird generell ein geringerer Einfluss des Stromabnehmers auf das elektrochemische Verhalten festgestellt. In allen

Konfigurationen wird eine Entladekapazität von mehr $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 1 C und von ca. $130 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ bei 16 C erhalten, gleichbedeutend mit hochstrom- bzw. hochleistungsfähigen Elektroden. Ähnliche Werte werden von Pohjalainen et al. erzielt, die Aluminium als Stromabnehmer einsetzen^[134]. Bis zu 8 C wird allerdings eine etwas höhere Kapazität mit kohlenstoffbeschichteten Aluminiumfolien im Vergleich zu blanken Metallfolien beobachtet.

Das elektrochemische Verhalten wird auch hier von dem elektrischen Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer bestimmt. Aus dem geringen elektrischen Widerstand zwischen Stromabnehmer und der Aktivmasse resultiert unter der Verwendung von Al CB, Al GnP sowie Kupfer als Stromabnehmer eine geringe Polarisation und eine hohe Kapazität. Durch den sehr dünnen Polyacrylatfilm an der Aluminiumoberfläche wird (siehe Kapitel 4.1.2) hier ebenso ein sehr guter elektrischer Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Metall erreicht. Somit wird ein schneller Elektronentransfer realisiert, resultierend in einer hohen Kapazität und einer geringen Polarisation.

Die Aluminiumoberfläche der kohlenstoffbeschichteten Proben wird auch hier vor dem Kontakt mit der Aktivmassenpaste während der Elektrodenherstellung geschützt. Das heißt, dass hier keine Acrylatkomplexe an der Metalloberfläche gebildet werden. Somit kann geschlussfolgert werden, dass der Elektronentransfer von der Aktivmasse zu Aluminium durch die Polyacrylatschicht geringfügig gehemmt wird, erkennbar an der höheren Kapazität der Proben mit einem kohlenstoffbeschichteten Stromabnehmer. Außerdem kann in diesem Kontext davon ausgegangen werden, dass an der Kupferoberfläche ebenso ein Metall-Polyacrylatkomplex gebildet wird. Somit wird der Elektronentransfer auch hier beeinträchtigt. Die Existenz von stabilen Kupfer-Acrylatkomplexen wurde von Gregor et al. experimentell nachgewiesen^[208].

Bei 16 C nähert sich zudem die Kapazität der Elektroden mit unterschiedlichen Stromabnehmern an. Dieser Effekt kann auf die Eigenschaften der Aktivmasse an sich zurückgeführt werden.

4.2.3.2 Einfluss des Lösungsmittels

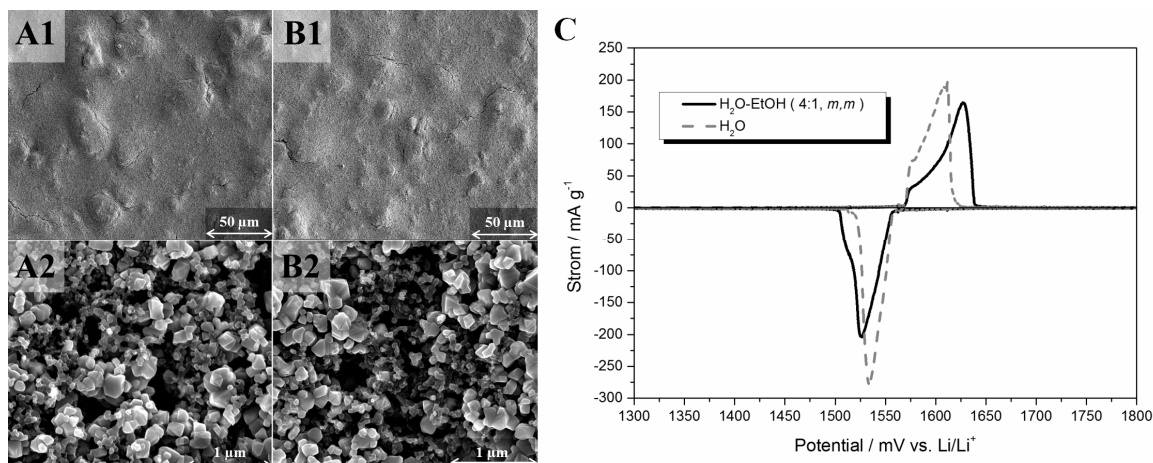


Abbildung 4-20: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit PAA als Binder unter Verwendung von (A) Wasser-Ethanol sowie (B) Wasser als Lösungsmittel für die Binderlösung, A1 sowie B1 zeigen eine 600-fache Vergrößerung, A2 und B2 eine 40000-fache Vergrößerung, (C) CVs von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit PAA als Binder sowie Aluminium als Stromabnehmer in Abhängigkeit des Lösungsmittels

Die Abbildung 4-20 zeigt REM-Aufnahmen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden unter der Verwendung von Wasser und Ethanol (A1 und A2) sowie Wasser (B1 und B2) als Lösungsmittel für die Binderlösung. Generell wird eine homogene sowie kompakte Morphologie der Elektroden beobachtet. Sowohl die Oberflächen- (A1 und B1) als auch die Mikrostruktur (A2 und B2) wird durch die Wahl des Lösungsmittels der Binderlösung nicht beeinflusst. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Pohjalainen et al. sind keine Agglomerate vorhanden^[134]. Die Agglomerate können durch die geringere Partikelgröße des $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (250 nm im Vergleich zu 9 µm des T2 Materials von Clariant) hervorgerufen werden.

Tabelle 4-11: Kapazität des Oxidation (Q_{ox}) bzw. der Reduktion (Q_{red}) mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad sowie Angabe der Polarisation $\Delta(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red})$ aus dem CV der Abbildung 4-20 C

Lösungsmittel-system	Q_{red}	Q_{ox}	Coulomb-Wirkungsgrad	$\Delta(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red})$
Wasser-Ethanol	160,3 mAh·g ⁻¹	154,5 mAh·g ⁻¹	96,4 %	105 mV
Wasser	163,3 mAh·g ⁻¹	156,1 mAh·g ⁻¹	95,6 %	68 mV

Abbildung 4-20 C zeigt CVs von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden in Abhängigkeit des Lösungsmittels am Beispiel des Stromabnehmers Aluminium und in Tabelle 4-11 ist die Kapazität sowie

die Polarisation von den CVs aus Abbildung 4-20 C zusammengefasst. Durch die Substitution des Lösungsmittelgemisches durch ein rein wasserbasiertes Bindersystem werden sowohl das Oxidations- als auch das Reduktionspotential in Richtung des Redoxpotentials von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ verschoben, resultierend in einer geringeren Polarisation. Ferner wird das Oxidationspotential stärker verschoben als das Reduktionspotential. Das impliziert eine Verbesserung der Reaktionskinetik, insbesondere des Oxidationsprozesses. Die Kapazität wird indes durch das Lösungsmittel der Binderlösung nicht beeinflusst.

Da die Struktur der Elektrode in Abhängigkeit des Lösungsmittels nicht verändert wird, kann die Potentialdifferenz demzufolge nicht auf einen Strukturunterschied zurückgeführt werden. Vielmehr deutet dieser Effekt auf eine Verbesserung des elektrischen Kontaktes zwischen Aluminium und der Aktivmasse unter Verwendung eines rein wasserbasierten Bindersystems hin (siehe Kapitel 4.1.2). Das heißt, dass die Interpretation aus Kapitel 4.2.3.1 hinsichtlich der Limitierung des Elektronentransfers zwischen Aluminium und der Aktivmasse erweitert werden muss. Sofern ausschließlich der Polyacrylatfilm für den limitierten Elektronentransfer der Probe mit Aluminium verantwortlich wäre, müsste das elektrochemische Verhalten unabhängig vom Prozesslösungsmittel sein. Das ist offensichtlich nicht der Fall. Es wird vielmehr angenommen, dass die Hemmung des Elektronentransfers unter der Verwendung des Wasser-Ethanol-Gemisches durch eine Mischung aus Al_2O_3 und der Polyacrylatschicht hervorgerufen wird. Daraus wird abgeleitet, dass durch das rein wasserbasierte Bindersystem der Anteil an Al_2O_3 reduziert wird (siehe Kapitel 4.1.2.1), resultierend in einem besseren elektrischen Kontakt zwischen Aluminium und der Aktivmasse.

Die Abbildung 4-21 zeigt (A) die Kapazität sowie (B) die Polarisation bei verschiedenen C-Raten in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Prinzipiell wird der gleiche Trend wie bei den CVs aus Abbildung 4-20 beobachtet. Von C/20 bis 16 C wird eine höhere Kapazität sowie eine geringere Polarisation der in Wasser hergestellten Elektrode gegenüber der in einem Wasser-Ethanol-Gemisch prozessierten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode beobachtet. Die Unterschiede werden hierbei mit steigender C-Rate deutlicher. Das deutet auf eine Bestätigung der Interpretation der CVs hin.

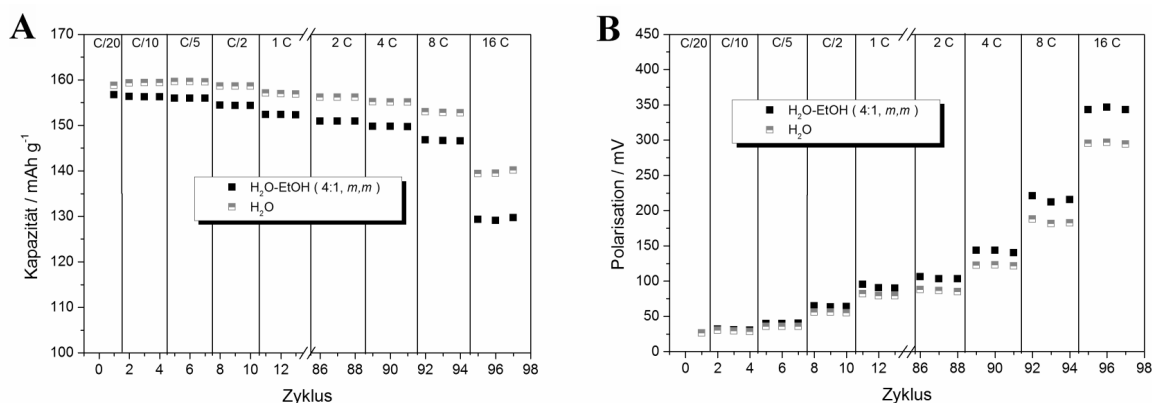


Abbildung 4-21: (A) Entladekapazität sowie (B) Polarisation als Funktion der C-Rate von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PAA als Binder in Abhängigkeit des Lösungsmittels der Binderlösung

4.2.3.3 Einfluss der Verdichtung

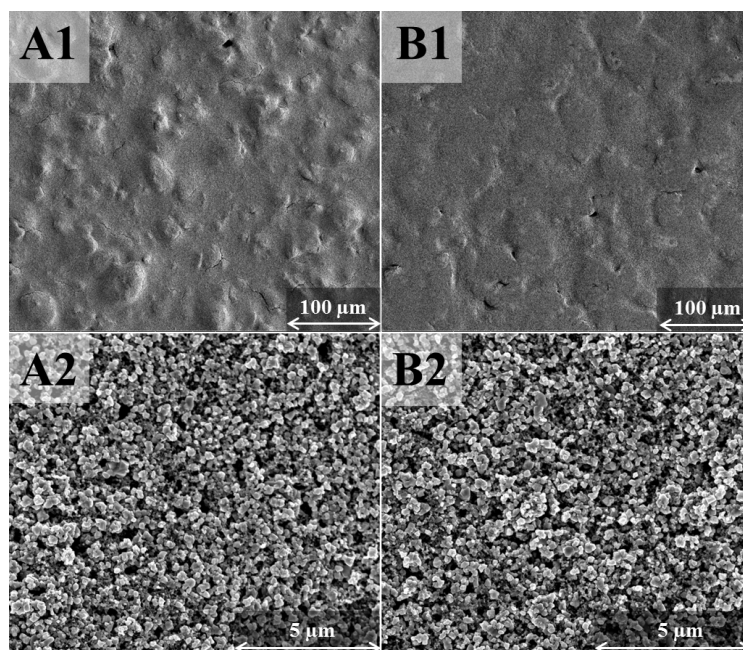


Abbildung 4-22: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorde, Universität Duisburg-Essen) von (A) einer unverdichteten und (B) mit einem Druck von 4 kbar gepressten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode mit PAA als Binder (A1 und B1 zeigen eine 300-fache Vergrößerung, A2 und B2 eine 10000-fache Vergrößerung)

Abbildung 4-22 zeigt REM-Aufnahmen in Abhängigkeit der Verdichtung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit PAA als Binder (Lösungsmittel: Wasser-Ethanol). Durch das Verdichten wird die Oberfläche der Elektrode geglättet (siehe Abbildung 4-22 A1 und B1). Die Mikrostruktur wird indes durch das Verdichten nicht beeinflusst (siehe Abbildung 4-22 A2 und B2). Magasinski et al. fanden heraus, dass PAA im Gegensatz zu PVDF weniger stark

mechanisch verformt wird^[136]. Somit kann der Erhalt der Mikrostruktur von PAA-basierten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden nach dem Verdichten mit der mechanischen Beständigkeit des PAA erklärt werden.

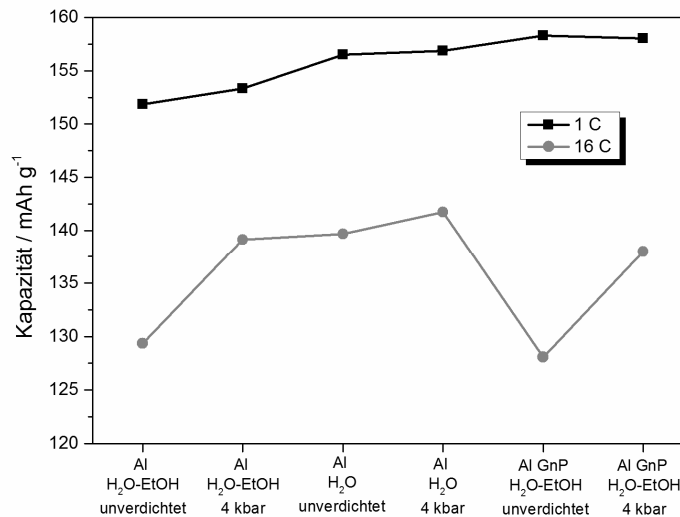


Abbildung 4-23: Entladekapazitäten bei 1 C sowie bei 16 C in Abhängigkeit von der Elektrodenkonfiguration von PAA-basierten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden

Abbildung 4-23 zeigt die Kapazität bei 1 C sowie bei 16 C in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration. Der Einfluss der Verdichtung ist am Beispiel eines Pressdruckes von 4 kbar exemplarisch dargestellt. Generell wird die Kapazität bei 16 C durch das Verdichten erhöht. Im Gegensatz dazu wird die Entladekapazität bei 1 C durch das Verdichten weniger deutlich beeinflusst. Unter Verwendung des Lösungsmittelgemisches und Aluminium als Stromabnehmer wird sowohl bei 1 C als auch bei 16 C die geringste Kapazität beobachtet. Die höchste Kapazität bei 1 C wird bei Verwendung von Al GnP erzielt, wohingegen bei 16 C die höchste Kapazität bei der Elektrode, die ausschließlich mit Wasser hergestellt wurde, festgestellt wird. Der geringste Einfluss des Verdichtens auf die Kapazität wird bei der in Wasser prozessierten Anode beobachtet.

Da die Mikrostruktur durch das Verdichten nicht modifiziert wird, kann der Kapazitätsunterschied in Abhängigkeit von der Elektrodenkonfiguration auf den elektrischen Kontakt zwischen Stromabnehmer und Beschichtung zurückgeführt werden. Das Verdichten führt generell zu einer besseren Verknüpfung der Aktivmasse mit dem Stromabnehmer, resultierend in einem besseren elektrischen Kontakt. Allerdings wird der Widerstand zwischen

Aluminium und der Aktivmasse durch die Substitution des Ethanolanteils durch Wasser bereits reduziert. Der Einfluss des Verdichtens auf diesen Kontaktwiderstand der Elektrode, die ausschließlich in Wasser hergestellt wurde, ist somit geringer.

Insgesamt ist die beste Konfiguration für dieses Bindersystem eine mit 4 kbar verdichtete Elektrode mit Aluminium als Stromabnehmer unter der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für die Binderlösung.

4.2.4 Vergleich der Bindersysteme

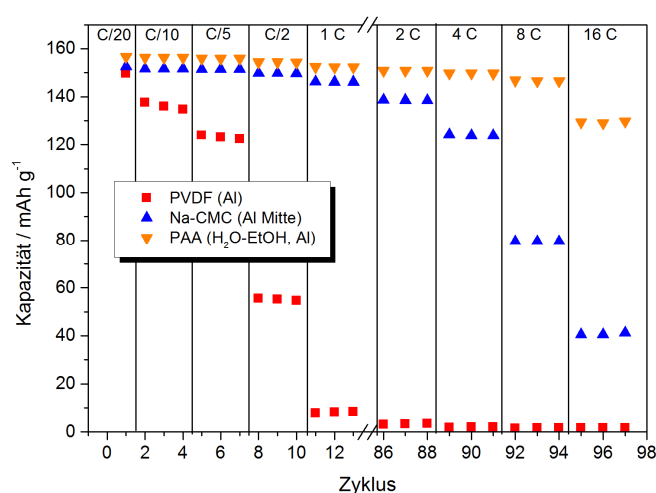


Abbildung 4-24: Darstellung der Entladekapazität von nicht angepassten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden in Abhängigkeit des Bindersystems als Funktion der C-Rate

Die Abbildung 4-24 zeigt die Entladekapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des gewählten Bindersystems mit Aluminium als Stromabnehmer. Die höchste Kapazität von C/20 bis zu 16 C wird von der PAA-Elektrode erreicht, gefolgt von der Na-CMC- und der PVDF-Elektrode. Mit steigender C-Rate ist hierbei der Unterschied deutlicher ausgeprägt. Der immense Kapazitätsunterschied kann, wie in den Kapiteln 4.2.1, 4.2.2 und 4.2.3 dargestellt, auf den elektrischen Kontakt zwischen Aluminium und der Aktivmasse zurückgeführt werden. Der elektrische Kontakt wird hierbei von der Oberflächenbeschaffenheit des Aluminiums dominiert.

Um den Elektronentransfer zu verbessern wurde für das jeweilige Bindersystem der Einfluss des Stromabnehmers und der Verdichtung in den vorangegangenen Kapiteln eingehend analysiert. Nachfolgend wird die Verbesserung des Elektronentransfers durch die An-

passung der Elektrodenkonfiguration quantifiziert. Abbildung 4-25 zeigt die Kapazitätsverbesserung bei 1 C sowie bei 16 C durch (A) die Modifikation der Aluminiumoberfläche sowie (B) durch das Verdichten in Abhängigkeit des Bindersystems.

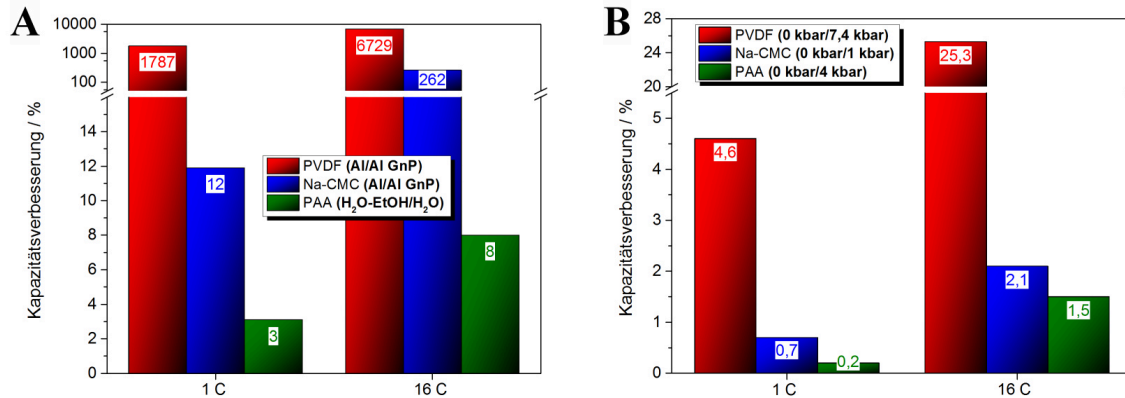


Abbildung 4-25: (A) Kapazitätsveränderung durch Verbessern des elektrischen Kontaktes zwischen Stromabnehmer und Aktivmasse, (B) Kapazitätsveränderung durch das Verdichten von Li₄Ti₅O₁₂-Anoden in Abhängigkeit des Binders, in den Klammern stehen jeweils die variierten Parameter

Durch die Kohlenstoffbeschichtung von Aluminium wird die Entladekapazität der PVDF-Elektrode bei 1 C um mehr als 1700 % und bei 16 C um ca. 6700 % angehoben. Die Entladekapazität der Na-CMC-Elektrode wird durch die Kohlenstoffbeschichtung von Aluminium bei 1 C um 12 % und bei 16 C um ca. 260 % erhöht. Die Kapazität der Elektrode mit PAA wird durch die Wahl des Lösungsmittelsystems für die Binderlösung beeinflusst. Durch die Verwendung einer rein wasserbasierten Binderlösung wird die Entladekapazität bei 1 C um 3 % und bei 16 C um 8 % erhöht. Das bedeutet insgesamt, dass durch die Wahl des Stromabnehmers bzw. des Lösungsmittels der Binderlösung der Elektronentransfer zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer in Abhängigkeit des Binders unterschiedlich beeinflusst wird.

Durch das Verdichten der jeweils angepassten Elektroden wird besonders bei der PVDF-Anode eine deutliche Kapazitätserhöhung beobachtet. Im Gegensatz dazu führt eine moderate Verdichtung der Na-CMC- bzw. PAA-Elektrode nur zu einer geringfügigen Kapazitätsverbesserung.

Tabelle 4-12: Angepasste Elektrodenkonfiguration für die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit des Bindersystems

Binderpolymer	Lösungsmittel	Stromabnehmer	Pressdruck (Verdichtung)
PVDF	NMP	Al GnP	7,4 kbar
Na-CMC	Wasser-Ethanol	Al GnP	1 kbar
PAA	Wasser	Aluminium	4 kbar

Tabelle 4-12 zeigt die für das jeweilige Bindersystem beste Elektrodenkonfiguration. Insgesamt kann abgeleitet werden, dass sowohl die Wahl des Stromabnehmers als auch die Abstimmung des Pressdruckes in Abhängigkeit des Bindersystems zu treffen ist.

Nachfolgend werden die jeweils besten Konfigurationen miteinander verglichen. Die Abbildung 4-26 stellt REM-Aufnahmen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit unterschiedlichen Bindern dar. Exemplarisch ist (A) eine mit einem Druck von 4 kbar verdichtete PVDF-Elektrode, (B) eine unverdichtete Na-CMC-Anode und (C) eine unverdichtete PAA-Probe gezeigt.

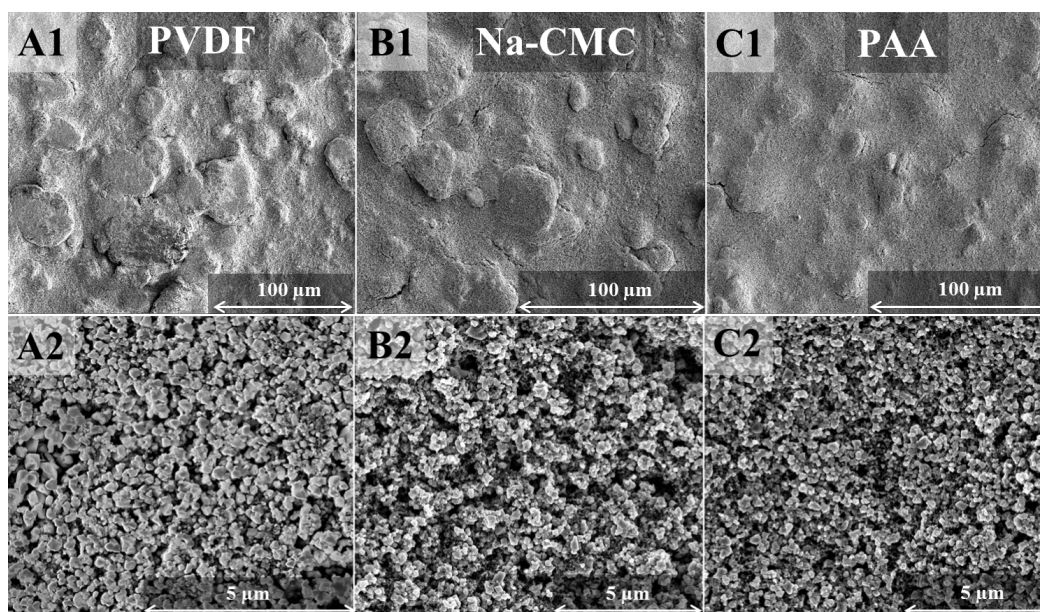


Abbildung 4-26: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit (A) PVDF als Binder mit einer Verdichtung von 4 kbar, (B) Na-CMC als Binder (unverdichtet) sowie (C) PAA / Wasser als Bindersystem (unverdichtet), A1 zeigt eine 500-fache, B1, C1 zeigen jeweils eine 600-fache, A2 zeigt eine 15000-fache und B2 sowie C2 eine 10000-fache Vergrößerung

Generell wird eine kompakte sowie homogene Oberfläche (Index 1) beobachtet. Die Na-CMC- bzw. die PAA-Anode weist allerdings eine glattere Oberfläche als die PVDF-Elektrode auf, wobei die geringste Oberflächenrauigkeit bei der PAA-Elektrode beobachtet wird. Die Mikrostruktur (Index 2) weist ebenso in Abhängigkeit des Binders Unterschiede auf. Die höchste Porosität (größter Porendurchmesser) zeigt hierbei die Na-CMC-Elektrode. Eine sehr kompakte Mikrostruktur weist die PVDF- und die PAA-Elektrode auf.

In der Literatur wurden bisher ausschließlich unverdichtete Elektroden in Abhängigkeit des Binders per REM verglichen. Hierbei weist die Na-CMC-Elektrode eine kompaktere sowie homogenere Morphologie als die PVDF-Probe auf^[130, 131]. Beim Vergleich der angepassten Elektrodenkonfigurationen wird allerdings ersichtlich, dass unabhängig vom Binder eine homogene sowie kompakte Mikrostruktur realisiert wird. Durch das Verdichten der PVDF-Aktivmasse wird ebenso eine kompakte Struktur realisiert.

Tabelle 4-13: Kapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden bei 1 C bzw. bei 16 C in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration

Elektrodenkonfiguration	Kapazität bei 1 C	Kapazität bei 16 C
PVDF Al GnP 7,4 kbar	159,3 mAh·g ⁻¹	145,5 mAh·g ⁻¹
Na-CMC Al GnP 1 kbar	163,5 mAh·g ⁻¹	150,4 mAh·g ⁻¹
PAA / Wasser Al 4kbar	156,9 mAh·g ⁻¹	141,7 mAh·g ⁻¹

In Tabelle 4-13 ist die Kapazität bei 1 C sowie bei 16 C der für das Bindersystem jeweils besten Konfiguration dargestellt. Prinzipiell wird kein erheblicher Kapazitätsunterschied in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration festgestellt. Diese Tendenz wird durch das Resultat von Mancini et al. bestätigt. Die Kapazität einer verdichteten PVDF-TiO₂-Elektrode ist mit der einer unverdichteten Na-CMC-TiO₂-Elektrode vergleichbar^[130]. Chou et al. beobachten hingegen eine bessere Hochstromstromfähigkeit der Na-CMC-Li₄Ti₅O₁₂-Anode im Vergleich zu der PVDF-Anode. Allerdings werden ausschließlich unverdichtete Proben miteinander verglichen^[128]. In dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass durch das Verdichten der PVDF-Anode ein Kapazitätsanstieg von 25 % im Hochstrombereich erzielt wird (siehe Abbildung 4-25 B). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass bei dem Vergleich des elektrochemischen Verhaltens in Abhängigkeit des Binders jeweils auf den Binder angepasste Elektrodenkonfigurationen benutzt werden sollten.

Allerdings erreicht die Na-CMC-Elektrode sowohl bei 1 C als auch bei 16 C die höchste Kapazität. Dieses Ergebnis wird mit der Porenstruktur der Elektrode erklärt (siehe Abbildung 4-26). Durch die äußerst kompakte Mikrostruktur der PVDF- sowie PAA-Elektrode wird die Elektrolytpenetration der Elektrode erschwert. Dadurch wird der Li^+ -Transfer beeinträchtigt, resultierend in einer geringfügig geringeren Kapazität.

Darüber hinaus wird kein kausaler Zusammenhang zwischen der Benetzung der Stromabnehmer mit unterschiedlichen Binderlösungen und des elektrochemischen Verhaltens festgestellt. Trotz der schlechteren Benetzung der Stromabnehmer mit wasserenthaltenden Binderlösungen (siehe Tabelle 4-3) wird keine geringere Kapazität als bei der PVDF-Elektrode beobachtet.

4.3 LiFePO₄-Elektroden

4.3.1 Einfluss des Binders

4.3.1.1 PVDF als Binder

4.3.1.1.1 Einfluss des Stromabnehmers

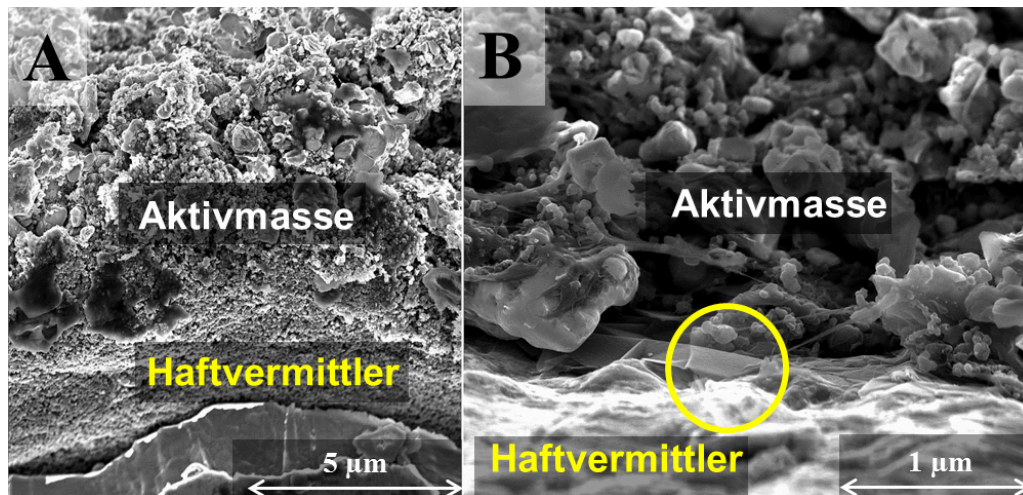


Abbildung 4-27: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von LiFePO₄-Elektroden (P1) mit PVDF als Binder und mit (A) Al CB sowie (B) Al GnP als Stromabnehmer

Abbildung 4-27 zeigt die Anbindung der Aktivmasse am Beispiel des P1-Materials an kohlenstoffbeschichtete Stromabnehmer. Generell wird eine gute Verknüpfung des Haftvermittlers mit der Aktivmasse beobachtet. Analog zum Li₄Ti₅O₁₂ (siehe Abbildung 4-6) wird mit dem rußbasierten Haftvermittler (A) eine flächige Anbindung der Aktivmasse an den Haftvermittler festgestellt. Die GnP-Beschichtung ragt teilweise in die Aktivmasse hinein, dargestellt in der Markierung der Abbildung 4-27 (B). Somit werden direkte Leitfähigkeitspfade zwischen der Aktivmasse und dem Haftvermittler hergestellt.

Zur Bewertung der grundlegenden elektrochemischen Prozesse des LiFePO₄ in Abhängigkeit des Stromabnehmers wurden CVs aufgenommen, dargestellt in Abbildung 4-28. Generell wird jeweils ein Oxidationspeak bei einem Potential von ca. 3500 mV und ein Reduktionspeak bei ca. 3350 mV beobachtet. Während des Ladens werden Li⁺ aus der Olivinstruktur unter gleichzeitiger Oxidation von Fe²⁺ zu Fe³⁺ ausgelagert. Im Zuge der Entladung werden gemäß Gleichung 1-29 Li⁺ in die Wirtsmatrix unter simultaner Reduktion von

Fe^{3+} zu Fe^{2+} eingelagert^[91, 94]. Das Redoxpotential des LiFePO_4 befindet sich bei einem Potential von ca. 3,4 V^[209]. Somit wird der Oxidationsprozess (Laden) stärker als der Reduktionsprozess (Entladen) kinetisch gehemmt.

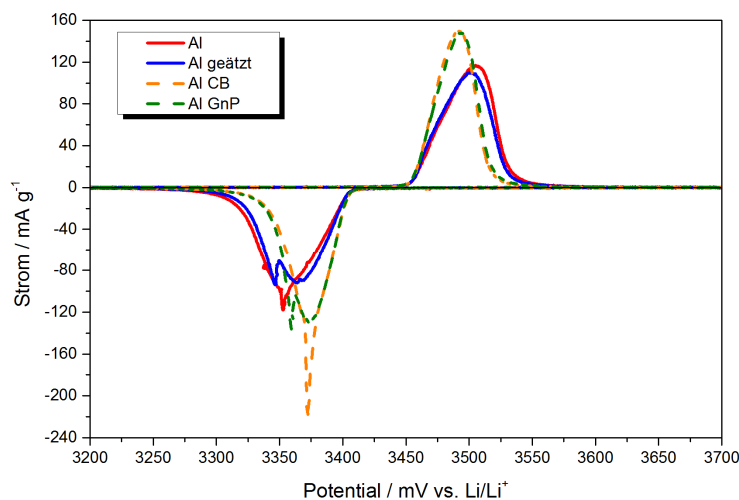


Abbildung 4-28: CVs von unverdichteten Elektroden mit LiFePO_4 (P2) als Aktivmaterial sowie PVDF als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers

Tabelle 4-14: Kapazität der Oxidation (Q_{ox}) bzw. der Reduktion (Q_{red}) mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad mit Angabe der Polarisation $\Delta(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red})$ aus dem CV der Abbildung 4-28

Stromabnehmer	Q_{ox}	Q_{red}	Coulomb-Wirkungsgrad	$\Delta(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red})$
Al	157,6 mAh·g ⁻¹	156,8 mAh·g ⁻¹	99,5 %	153 mV
Al geätzt	156,8 mAh·g ⁻¹	154,8 mAh·g ⁻¹	98,7 %	139 mV
Al CB	155,3 mAh·g ⁻¹	154,6 mAh·g ⁻¹	99,5 %	118 mV
Al GnP	158,8 mAh·g ⁻¹	157,0 mAh·g ⁻¹	98,9 %	119 mV

Tabelle 4-14 zeigt eine Zusammenfassung der aus den CVs der Abbildung 4-28 ermittelten Kapazität sowie Polarisation zwischen dem Lade- und dem Entladeprozess. Die Kapazität sowie der Coulomb-Wirkungsgrad werden durch den Stromabnehmer nicht deutlich beeinflusst. Allerdings wird das Oxidations- bzw. Reduktionspotential in Abhängigkeit des Stromabnehmers verschoben. Durch die Kohlenstoffbeschichtung der Aluminiumfolie werden sowohl der Oxidations- als auch der Reduktionsvorgang in Richtung des Redoxpotentials von LiFePO_4 verschoben, resultierend in einer geringeren Polarisation im Vergleich zu der Probe mit blankem Aluminium. Somit wird eine Beschleunigung der Redoxreaktion

angezeigt. Das alkalische Ätzen bewirkt ebenfalls eine Senkung der Polarisierung im Vergleich zu der Elektrode mit der unbehandelten Aluminiumfolie.

Die Beschleunigung der Reaktionskinetik wird analog zu den Ergebnissen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (siehe Kapitel 4.2.1.1) mit der Verbesserung des elektrischen Kontaktes zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer begründet. Die Modifikation der Aluminiumfolie durch die Kohlenstoffbeschichtung ist effektiver als das alkalische Ätzen.

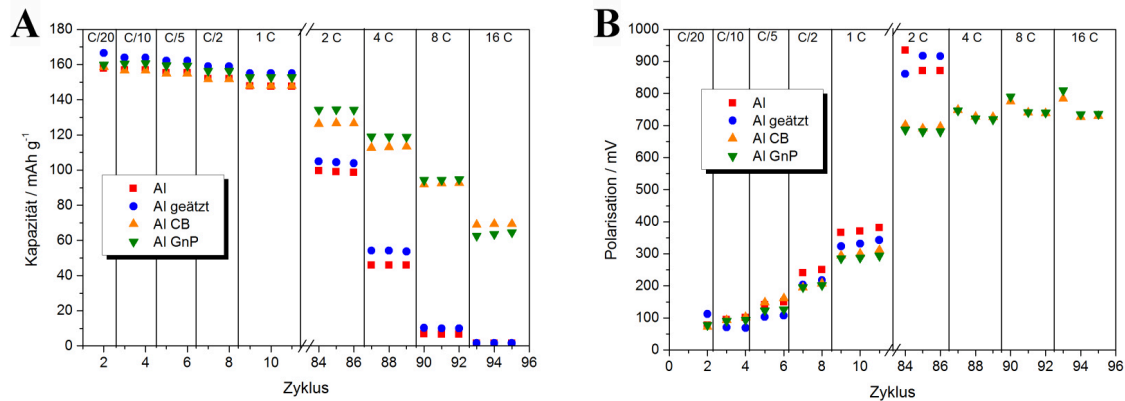


Abbildung 4-29: (A) Entladekapazität sowie (B) Polarisation von LiFePO_4 -Elektroden (P2) mit PVDF als Binder als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Stromabnehmers

Die Abbildung 4-29 zeigt (A) die Entladekapazität sowie (B) die Polarisation als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Bis zu einem Strom von 1 C wird kein nennenswerter Kapazitätsunterschied in Abhängigkeit vom Stromabnehmer festgestellt. Ab einer C-Rate > 1 fällt jedoch die Kapazität der Elektroden mit Aluminium bzw. geätztem Aluminium deutlich ab. Bei 8 C sinkt die Entladekapazität dieser Kathoden sogar unter $10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Eine umgekehrte Tendenz wird bei der Polarisation beobachtet. Ab einer C-Rate > 2 steigt die Polarisation der Proben mit Aluminium bzw. geätztem Aluminium stark an. Im Gegensatz zum $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ wird kein deutlicher Unterschied zwischen den Proben mit Aluminium und geätzter Aluminiumfolie beobachtet. Außerdem wird das elektrochemische Verhalten durch das Leitfähigkeitsadditiv des Haftvermittlers nicht beeinflusst. Dieser Unterschied kann auf die verschiedenen Eigenschaften der Aktivmaterialien zurückgeführt werden, z. B. die ionische und elektrische Leitfähigkeit oder die Kristallstruktur.

Insgesamt wird der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse durch das Aufbringen einer Kohlenstoffbeschichtung auf Aluminium signifikant verbessert.

Diese Beobachtungen stimmen grundsätzlich mit den Ergebnissen von Wu et al. und von Striebel et al. überein^[117, 119]. Allerdings werden im Vergleich zu den von Striebel et al. bzw. von Wu et al. eingesetzten Methodik zur Kohlenstoffbeschichtung der Stromabnehmer die Umwelt geschont und die Kosten gesenkt.

4.3.1.1.2 Einfluss der Verdichtung

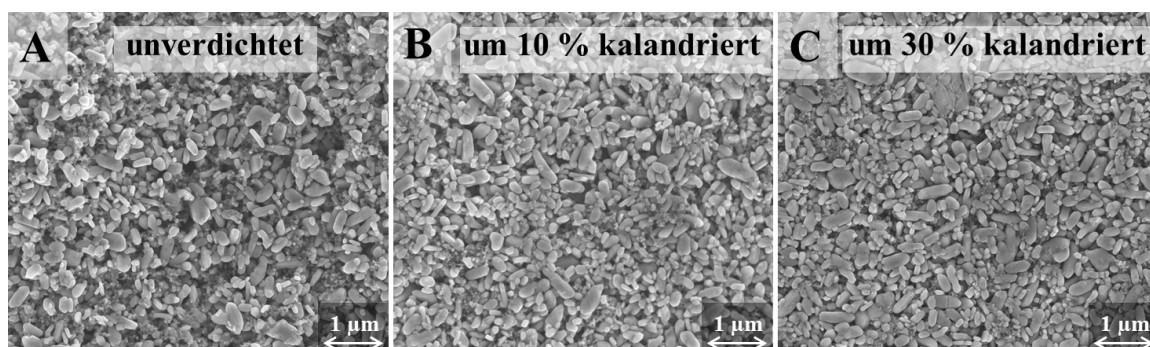


Abbildung 4-30: REM-Aufnahmen (AG Prof. Dr. J. Janek, Universität Gießen) von (A) einer unverdichteten, (B) um 10 % kalandrierte und (C) um 30 % kalandrierte LiFePO_4 -Elektrode mit PVDF als Binder

Abbildung 4-30 zeigt REM-Aufnahmen von LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung. Generell wird eine homogene sowie kompakte Struktur beobachtet. Durch das Verdichten wird jedoch die Oberfläche geglättet, der interpartikuläre Abstand reduziert sowie die Porosität verringert, insbesondere sinkt vor allem der Porendurchmesser. Mit steigender Verdichtung erfolgt eine weitere Oberflächenglättung, Verringerung des Partikelabstandes sowie eine Reduzierung des Porendurchmessers. Die gleiche Tendenz wird in der Literatur beobachtet^[137 - 140].

Abbildung 4-31 zeigt die Entladekapazität als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit der Verdichtung unter der Verwendung von (A) Aluminium sowie (B) Al GnP als Stromabnehmer. Bis zu 1 C ändert sich die Kapazität in Abhängigkeit des Verdichtungsgrades der Elektroden mit Aluminium als Stromabnehmer nicht. Allerdings wird die Kapazität ab 1 C mit zunehmendem Pressdruck deutlich erhöht (siehe Abbildung 4-31 A). Das bedeutet, dass durch das Verdichten vor allem die Hochstromfähigkeit erheblich verbessert wird. Eine grundsätzlich verschiedene Tendenz wird bei den Proben mit Al GnP als Stromabnehmer beobachtet. Bis zu 4 C wird die Entladekapazität durch das Verdichten nicht beeinflusst. Ab einer 4 C-Rate wird indes die höchste Kapazität der mit 5 kbar gepressten Probe

festgestellt. Das impliziert eine Verbesserung der Hochstromfähigkeit durch eine moderate Verdichtung.

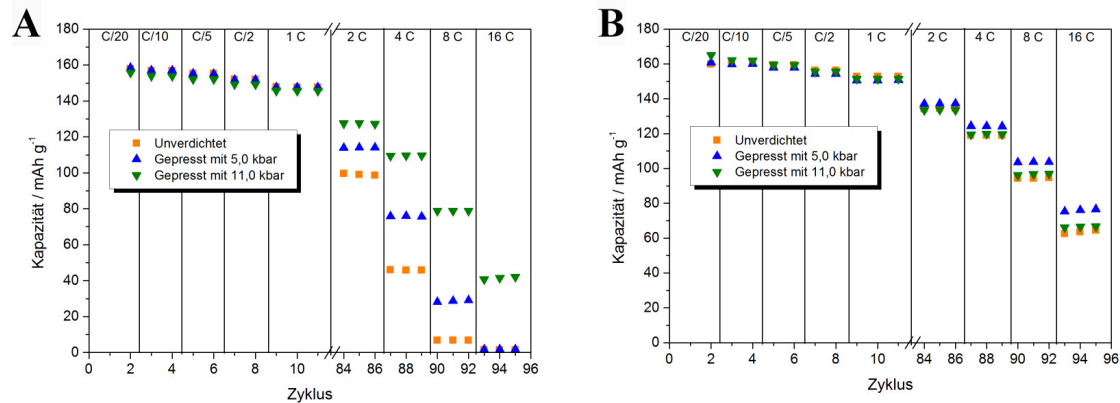


Abbildung 4-31: Entladekapazität von LiFePO_4 -Kathoden (P2) mit PVDF als Binder in Abhängigkeit der Verdichtung unter Verwendung von (A) Aluminium sowie (B) Al GnP als Stromabnehmer

Die Kapazität wird in Abhängigkeit der Verdichtung bei der Probe mit Al GnP nur geringfügig beeinflusst. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Änderung der Struktur durch das Verdichten keinen erheblichen Einfluss auf das elektrochemische Verhalten von PVDF- LiFePO_4 -Elektroden ausübt. Allerdings kann in Übereinstimmung mit der Literatur die moderate Kapazitätsabnahme durch eine starke Verdichtung auf die Struktur zurückgeführt werden^[137, 139, 140]. Durch die Verringerung der Porosität wird die Elektrolytpenetration erschwert und die Li^+ -Diffusion beeinträchtigt. Die geringfügige Verbesserung der Kapazität durch das Verdichten mit 5 kbar kann sowohl durch einen besseren Kontakt des Stromabnehmers mit der Aktivmasse als auch durch die bessere interpartikuläre Verknüpfung hervorgerufen werden^[137, 139, 140].

Die Kapazitätzunahme mit steigendem Pressdruck der Proben mit Aluminium wird somit analog zu den Ergebnissen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vorwiegend auf die Verbesserung des elektrischen Kontaktes zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse zurückgeführt (siehe Kapitel 4.2.1.2).

Die beste Konfiguration für dieses Bindersystem ist eine mit 5 kbar verdichtete Elektrode mit Al GnP als Stromabnehmer.

4.3.1.2 PAA als Binder

4.3.1.2.1 Einfluss des Stromabnehmers

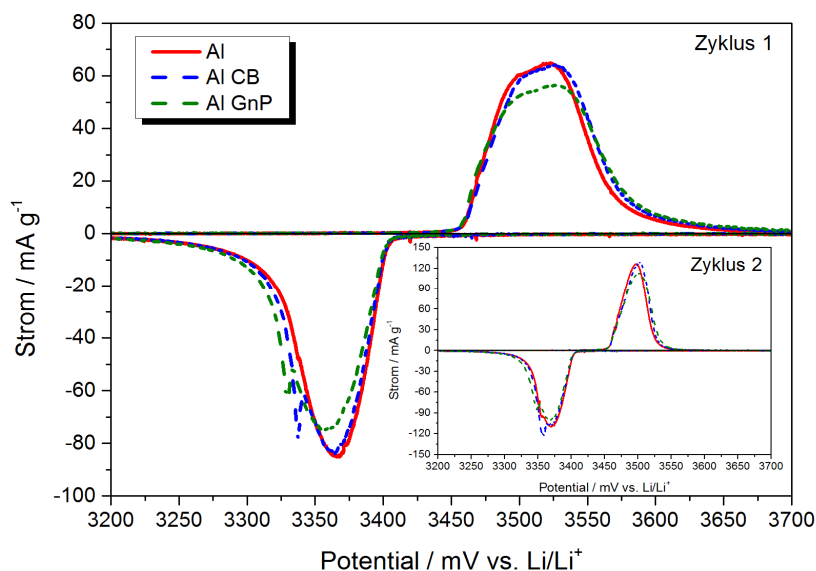


Abbildung 4-32: CVs des ersten sowie des zweiten Zyklus von unverdichteten LiFePO₄-Elektroden (P2) mit PAA als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers

Abbildung 4-32 zeigt CVs von LiFePO₄-Kathoden in Abhängigkeit des Stromabnehmers und in Tabelle 4-15 ist die jeweilige Oxidations- bzw. Reduktionskapazität sowie die Polarisation der CVs aus Abbildung 4-32 zusammengefasst. Generell wird keine Potentialverschiebung durch den Stromabnehmer hervorgerufen. Die Kapazität sowie der Coulomb-Wirkungsgrad werden ebenso wenig durch den Stromabnehmer beeinflusst. Im Gegensatz zu den PVDF-Analoga wird somit keine Beschleunigung der Reaktionskinetik durch die Kohlenstoffbeschichtung des Aluminiums hervorgerufen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse durch die Kohlenstoffbeschichtung des Aluminiums nicht verändert wird.

Allerdings werden das Oxidationspotential und das Reduktionspotential im zweiten Zyklus in Richtung des Redoxpotentials von LiFePO₄ verschoben. Ferner sind die Peaks im zweiten Zyklus schärfer als im ersten Zyklus. Dadurch wird eine Hemmung der Redoxreaktion im ersten Zyklus angezeigt.

Tabelle 4-15: Kapazität der Oxidation (Q_{ox}) bzw. der Reduktion (Q_{Red}) mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad mit Angabe der Polarisierung $\Delta(\varepsilon_{Ox} - \varepsilon_{Red})$, ermittelt aus den CVs der Abbildung 4-32)

Stromabnehmer	Zyklus	Q_{ox}	Q_{Red}	Coulomb-Wirkungsgrad	$\Delta(\varepsilon_{Ox} - \varepsilon_{Red})$
Al	1	148,3 mAh·g ⁻¹	147,6 mAh·g ⁻¹	99,5 %	157 mV
	2	147,9 mAh·g ⁻¹	147,5 mAh·g ⁻¹	99,7 %	128 mV
Al CB	1	154,0 mAh·g ⁻¹	152,0 mAh·g ⁻¹	98,7 %	162 mV
	2	153,3 mAh·g ⁻¹	152,4 mAh·g ⁻¹	99,4 %	136 mV
Al GnP	1	151,1 mAh·g ⁻¹	149,3 mAh·g ⁻¹	98,8 %	168 mV
	2	150,8 mAh·g ⁻¹	149,7 mAh·g ⁻¹	99,3 %	133 mV

Lux et al. erhalten einen breiten Oxidationspeak im ersten Zyklus unter Verwendung einer Na-CMC-LiFePO₄-Kathode. Der Coulomb-Wirkungsgrad im ersten Zyklus beträgt 93 % und im zweiten Zyklus 99 %. Im zweiten Zyklus wird ein scharfer Oxidationspeak beobachtet. Die Form des Reduktionspeaks wird indes im zweiten Zyklus nicht verändert. Die geringe Effizienz im ersten Zyklus sowie der breite Oxidationspeak wird mit einer Zersetzung von noch in der Elektrode befindlichen Wassers erklärt^[210]. Aufgrund des hohen Coulomb-Wirkungsgrades zwischen 98,7 % und 99,5 % im ersten Zyklus kann in dem hier vorliegendem Fall eine erhebliche Lösungsmittelzersetzung allerdings ausgeschlossen werden. Außerdem werden hier im zweiten Zyklus sowohl der Oxidations- als auch der Reduktionspeak geschärft. Es wird daher von einer Verbesserung des ionischen oder elektrischen Kontaktes im zweiten Zyklus ausgegangen, beispielsweise hervorgerufen durch eine verbesserte Elektrolytbenetzung oder Strukturänderung im zweiten Zyklus^[167].

Abbildung 4-33 zeigt die Entladekapazität bei unterschiedlichen C-Raten in Abhängigkeit des Stromabnehmers. Generell wird eine ähnliche Tendenz wie bei den CVs aus Abbildung 4-32 erhalten. Die Kapazität der Proben mit einer kohlenstoffbeschichteten Aluminiumfolie ist bei einer C-Rate ≤ 1 etwas höher als bei der Kathode mit unbehandeltem Aluminium. Durch die Kohlenstoffbeschichtung wird offensichtlich der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse doch etwas verbessert. Ab 2 C ist die Entladekapazität aller Elektroden ungefähr gleich. Daraus kann abgeleitet werden, dass ab 2 C die Kapazität von den Eigenschaften der Aktivmasse dominiert wird.

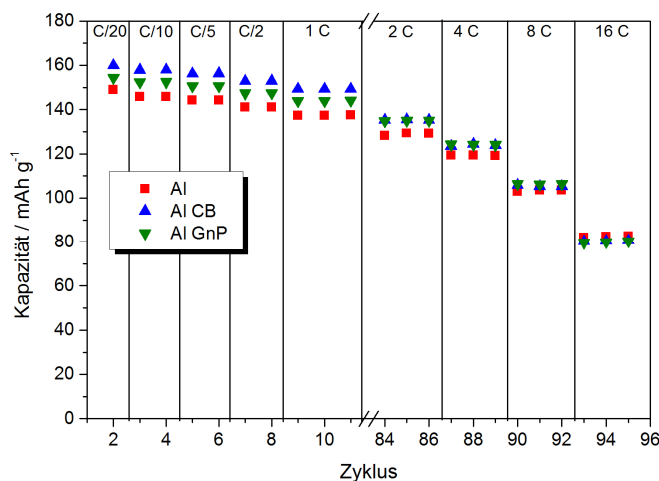


Abbildung 4-33: Entladekapazität von LiFePO_4 -Kathoden (P2) mit PAA als Binder als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Stromabnehmers

Insgesamt ist hier eine Vorbehandlung von Aluminium nicht notwendig, um eine hochstromfähige PAA- LiFePO_4 -Elektrode zu erhalten.

4.3.1.2.2 Einfluss des Lösungsmittels und der Verdichtung

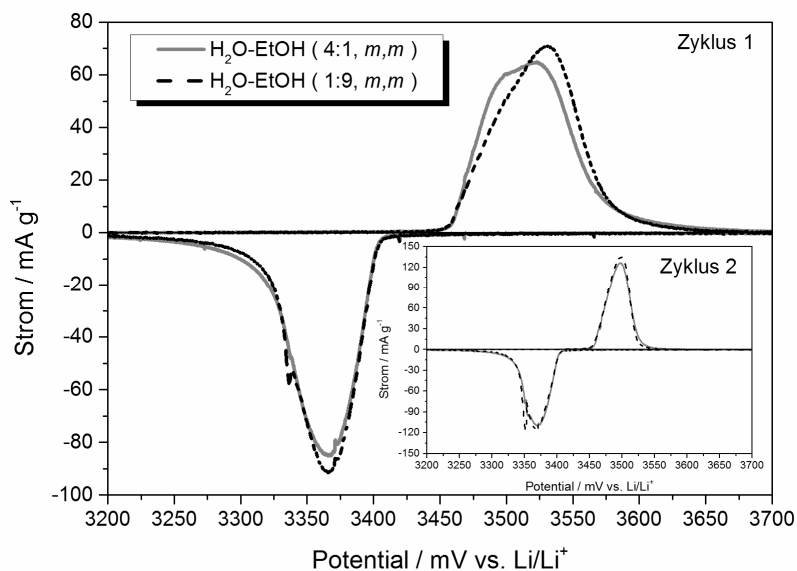


Abbildung 4-34: CVs des ersten sowie zweiten Zyklus von unverdichteten LiFePO_4 -Elektroden (P2) mit PAA als Binder unter Variation des Ethanolanteils, m bezieht sich auf die Masse

Abbildung 4-34 zeigt CVs von unverdichteten LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit des Lösungsmittels der Binderlösung, wobei ein Ethanolgehalt von 20 m.-% bzw. 90 m.-%

eingestellt wurde. Tabelle 4-16 zeigt eine Zusammenfassung der aus den CVs ermittelten, elektrochemischen Kenndaten.

Tabelle 4-16: Kapazität der Oxidation (Q_{ox}) bzw. der Reduktion (Q_{red}) mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad mit Angabe der Polarisation $\Delta(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red})$ aus dem CV der Abbildung 4-34, m bezieht sich auf die Masse

Lösungsmittel	Zyklus	Q_{ox}	Q_{red}	Coulomb-Wirkungsgrad	$\Delta(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{red})$
Wasser-Ethanol (4:1, m , m)	1	148,3 mAh·g ⁻¹	147,6 mAh·g ⁻¹	99,5 %	157 mV
	2	147,9 mAh·g ⁻¹	147,5 mAh·g ⁻¹	99,7 %	128 mV
Wasser-Ethanol (1:9, m , m)	1	149,4 mAh·g ⁻¹	148,5 mAh·g ⁻¹	99,4 %	165 mV
	2	150,2 mAh·g ⁻¹	149,8 mAh·g ⁻¹	99,7 %	130 mV

Generell werden auch hier im zweiten Zyklus schärfere Peaks als im ersten Zyklus erhalten. Sowohl die Kapazität als auch der Coulomb-Wirkungsgrad werden nicht durch die Wahl des Lösungsmittels beeinflusst. Allerdings wird durch die Reduzierung des Ethanolgehaltes eine Verringerung der Polarisation festgestellt. Vor allem wird im ersten Zyklus der Oxidationspeak in Richtung des Redoxpotentials des LiFePO₄ verschoben. Dadurch wird eine Verbesserung der Reaktionskinetik angezeigt.

Analog zu Kapitel 4.2.3.2 und der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.2 wird dieser Effekt auf eine Verbesserung des elektrischen Kontaktes zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse zurückgeführt.

Die Abbildung 4-35 zeigt die Entladekapazität als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit der Verdichtung sowie des Ethanolanteils. Bei Verwendung eines Alkoholanteils von 20 m.-% wird die Kapazität durch das Verdichten nicht beeinflusst (siehe Abbildung 4-35 A). Wird indes ein Ethanolanteil von 90 m.-% gewählt, wird die Kapazität ab einer C-Rate ≥ 4 durch das Verdichten erhöht (siehe Abbildung 4-35 B). Der Kapazitätsunterschied wird bei 8 C sowie bei 16 C sogar vergrößert. Bei 16 C wird die höchste Kapazität bei der am stärksten kalandrierten Elektrode erhalten.

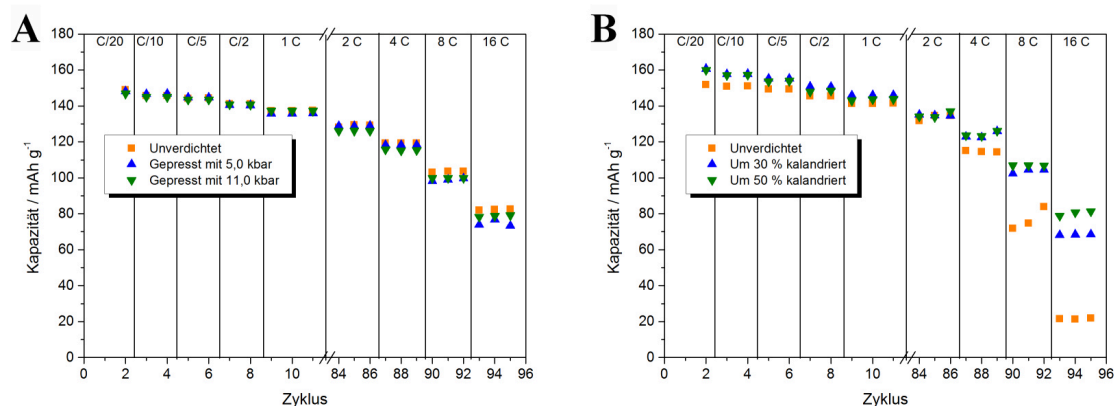


Abbildung 4-35: Entladekapazität von LiFePO_4 -Kathoden (P2) mit PAA als Binder als Funktion der C-Rate unter (A) Verwendung eines Lösungsmittelgemisches von 80 m.-% Wasser und 20 m.-% Ethanol, sowie (B) eines Lösungsmittelsystems bestehend aus 10 m.-% Wasser und 90 m.-% Ethanol, die Elektroden aus (A) wurden gepresst, wohingegen die Elektroden aus (B) kalandriert wurden (Angabe des Verdichtungsgrades durch die Soll-Reduzierung der Schichtdicke in %)

Beim Vergleich der unverdichteten Proben wird ersichtlich, dass die Hochstromfähigkeit der Elektrode, die mit einem geringeren Ethanolgehalt prozessiert wurde, weitaus besser ist. Somit wird die Interpretation von den CVs aus Abbildung 4-34 unterstützt.

Aufgrund der mechanischen Stabilität des PAA kann davon ausgegangen werden, dass die Mikrostruktur durch das Verdichten nicht beeinflusst wird (siehe Kapitel 4.2.3.3). Der Unterschied des elektrochemischen Verhaltens in Abhängigkeit des Ethanolgehaltes und der Verdichtung kann somit auf den elektrischen Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse zurückgeführt werden. Der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse wird somit bei der Elektrode, die mit einem höheren Ethanolgehalt hergestellt wurde, durch das Verdichten verbessert. Indes hat das Verdichten keinen Einfluss auf den elektrischen Kontakt zwischen Aluminium und der LiFePO_4 -Schicht unter Verwendung der Binderlösung mit dem höheren Wasseranteil.

Insgesamt können bei Verwendung von PAA als Binder die Verfahrensschritte der Kohlenstoffbeschichtung der Aluminiumfolie und der Verdichtung gespart werden, wenn das Lösungsmittelsystem einen geringen Ethanolgehalt aufweist.

4.3.1.3 Na-CMC als Binder

4.3.1.3.1 Einfluss des gewählten Lösungsmittelsystems und der Verdichtung

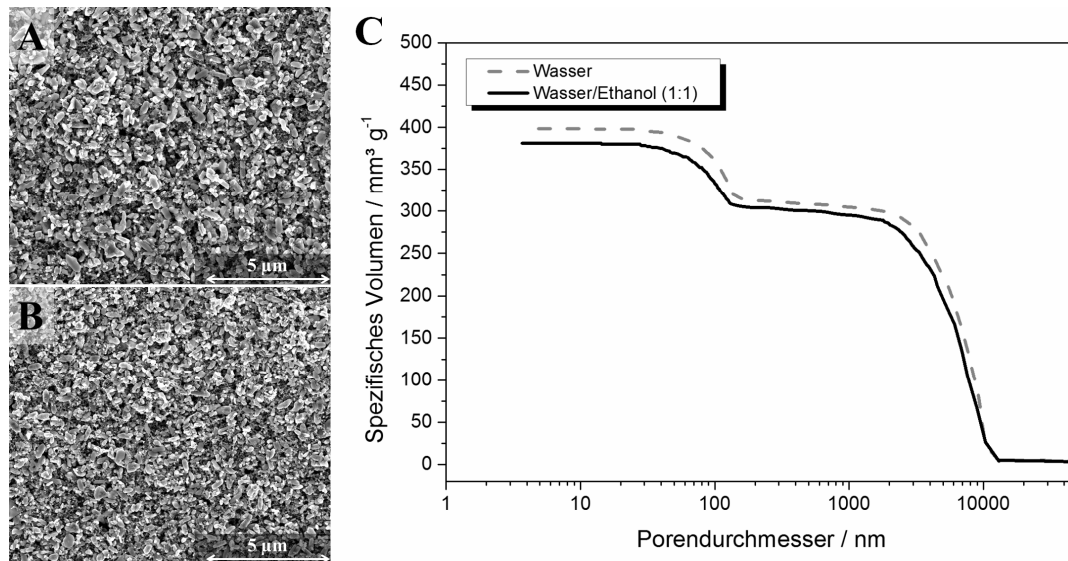


Abbildung 4-36: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorde, Universität Duisburg-Essen) von Na-CMC-LiFePO₄-Elektroden mit (A) Wasser und (B) Wasser-Ethanol (1:1, *m, m*) als Lösungsmittel für die Binderlösung, (C) Auftragung des Porenvolumens gegen den Porendurchmesser (AK Prof. Dr. P. Wasserscheid, Universität Erlangen-Nürnberg) der entsprechenden Na-CMC-LiFePO₄-Elektroden, *m* bezieht sich auf die Masse

Abbildung 4-36 zeigt den Einfluss des Lösungsmittels der Binderlösung unter Verwendung von Na-CMC auf die Mikrostruktur (A und B). Generell wird eine kompakte sowie homogene Mikrostruktur beobachtet. Im Vergleich zu der in Wasser hergestellten Elektrode (A), wird allerdings die Porenanzahl unter Verwendung des Wasser-Ethanol-Gemisches (1:1, *m, m*) (B) etwas reduziert, resultierend in einem besseren interpartikulären Kontakt.

Diese Tendenz wird durch die Messung der Porenverteilung mittels Quecksilberporosimetrie (C) bestätigt. Das absolute Porenvolumen der in dem Lösungsmittelgemisch prozessierten Elektrode ist etwas geringer. Außerdem wird der Porendurchmesser etwas verkleinert. Die Substitution von Wasser durch Ethanol ruft eine Verringerung der Oberflächenspannung von der Binderlösung hervor. Somit wird die Dispersionsgüte verbessert, resultierend in einer homogenen Partikelverteilung^[211].

Tabelle 4-17: Entladekapazität bei 1 C sowie bei 16 C von Na-CMC-LiFePO₄-Elektroden in Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels der Binderlösung, m bezieht sich auf die Masse

Lösungsmittel	Entladekapazität bei 1 C	Entladekapazität bei 16 C
Wasser	141,0 mAh·g ⁻¹	60,6 mAh·g ⁻¹
Wasser-Ethanol (1:1, m, m)	140,3 mAh·g ⁻¹	62,9 mAh·g ⁻¹

Tabelle 4-17 zeigt die Entladekapazität bei 1 C sowie bei 16 C in Abhängigkeit des Lösungsmittels. Sowohl bei 1 C als auch bei 16 C wird kein nennenswerter Kapazitätsunterschied in Abhängigkeit des Lösungsmittels der Binderlösung festgestellt. Die etwas kompaktere Mikrostruktur unter Verwendung des Wasser-Ethanol-Gemisches hat somit keinen Einfluss auf die Kapazität. Außerdem wird der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse durch die Wahl des Lösungsmittels im Gegensatz zu den Ergebnissen aus dem Kapitel 4.3.1.2.2 nicht beeinflusst. Allerdings können die Ergebnisse der unterschiedlichen Lösungen nicht direkt miteinander verglichen werden, weil die untersuchten Wasser-Ethanol-Verhältnisse unterschiedlich sind. Außerdem beeinflusst das Polymer entscheidend die chemische Zusammensetzung der neu ausgebildeten Schutzschicht auf der Aluminiumoberfläche (siehe Kapitel 4.1.2).

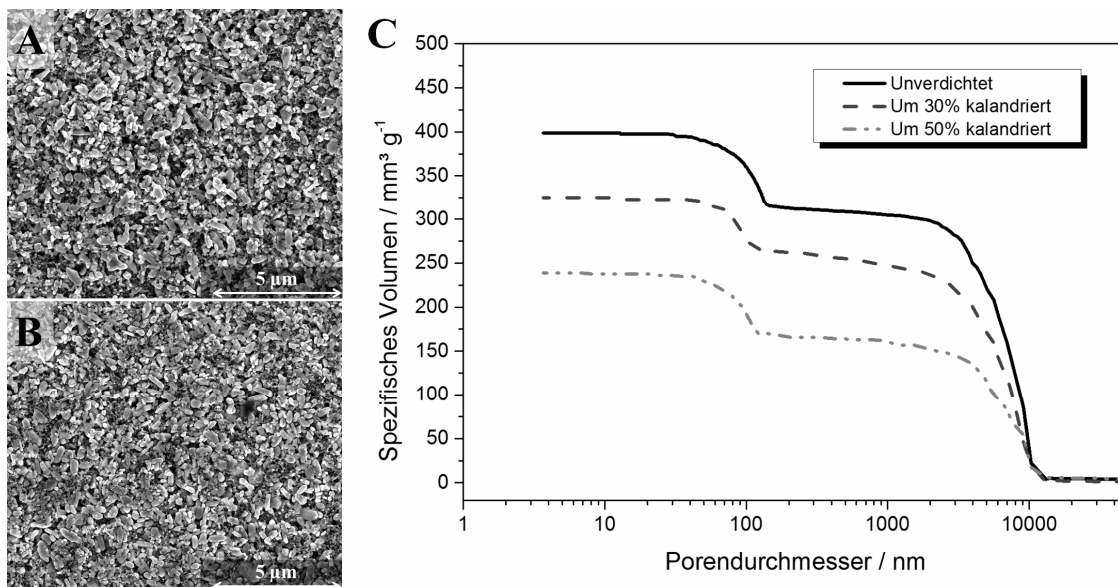


Abbildung 4-37: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von (A) einer unverdichteten sowie (B) einer um 30 % kalandrierten Na-CMC-LiFePO₄-Elektrode mit Wasser als Lösungsmittel, (C) Auftragung des Porenvolumens gegen den Porendurchmesser (AK Prof. Dr. P. Wasserscheid, Universität Erlangen-Nürnberg) in Abhängigkeit der Verdichtung

Abbildung 4-37 zeigt den Einfluss der Verdichtung auf die Mikrostruktur von Na-CMC-LiFePO₄-Elektroden (Lösungsmittel: Wasser). Das Verdichten ruft eine intensivere Partikelanbindung sowie eine geringere Porosität hervor (siehe Abbildung 4-37 A und B). Die Beobachtung der REM-Aufnahmen wird durch die Bestimmung der Porenverteilung (siehe Abbildung 4-37 C) bestätigt. Mit zunehmender Verdichtung wird die Porengröße und somit das absolute Porenvolumen reduziert.

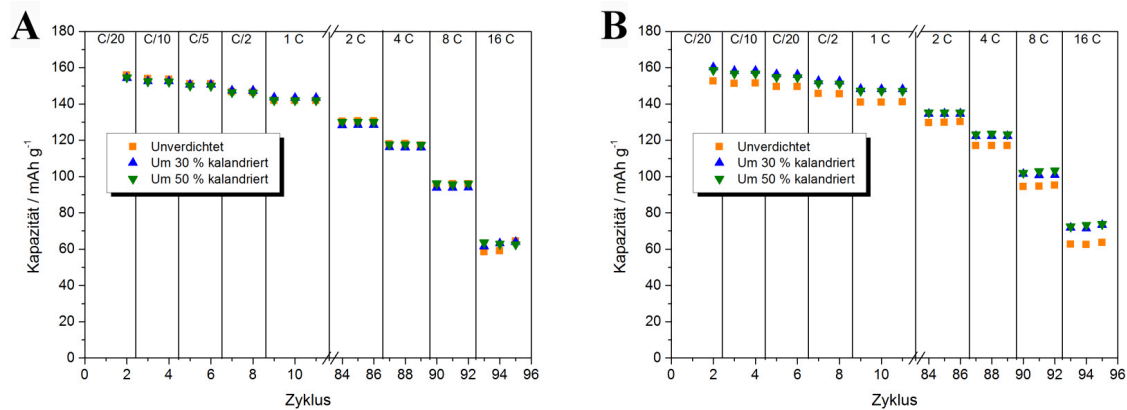


Abbildung 4-38: Entladekapazität von LiFePO₄-Kathoden (P2) mit Na-CMC als Binder als Funktion der C-Rate unter (A) Verwendung von Wasser sowie (B) eines Wasser-Ethanol-Gemisches (1:1, *m, m*) für die Binderlösung in Abhängigkeit der Verdichtung (Angabe des Verdichtungsgrades durch die Soll-Reduzierung der Schichtdicke in %)

Abbildung 4-38 zeigt die Entladekapazität als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit der Verdichtung und des Ethanolanteils. Die Kapazität der in Wasser hergestellten Elektroden wird durch das Verdichten nicht beeinflusst. Das bedeutet, dass trotz der Modifikation der Mikrostruktur weder der elektrische noch der ionische Kontakt verändert wird. Die gemessene Kapazität der unverdichteten Elektrode stimmt mit den Ergebnissen von Lux et al. überein. Ferner wird die von Lux et al. aufgestellte Vermutung bestätigt, dass eine Verdichtung von Na-CMC-LiFePO₄-Elektroden nicht notwendig ist^[127].

Im Gegensatz dazu wird die Kapazität der in dem Wasser-Ethanol-Gemisch hergestellten Elektrode durch das Verdichten etwas erhöht. Der Verdichtungsgrad hat allerdings in dem untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Kapazität. Das heißt, dass durch das Verdichten entweder der elektrische Widerstand innerhalb der Schicht reduziert oder der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse verbessert wird.

Tabelle 4-18: Kapazitätsvergleich bei 1 C sowie bei 16 C der kalandrierten Na-CMC-LiFePO₄-Elektroden in Abhängigkeit des Lösungsmittels der Binderlösung, *m* bezieht sich auf die Masse

Lösungsmittel	Verdichtung	Entladekapazität bei 1 C	Entladekapazität bei 16 C
Wasser	um 30 % kalandriert	140,8 mAh·g ⁻¹	62,8 mAh·g ⁻¹
Wasser-Ethanol (1:1, <i>m, m</i>)	um 30 % kalandriert	146,0 mAh·g ⁻¹	72,1 mAh·g ⁻¹

Tabelle 4-18 stellt die Entladekapazität bei 1 C sowie bei 16 C von kalandrierten LiFePO₄-Elektroden in Abhängigkeit des Lösungsmittels gegenüber. Die kalandrierte Elektrode, die in dem Wasser-Ethanol-Gemisch hergestellt wurde, zeigt sowohl bei 1 C als auch bei 16 C eine etwas höhere Kapazität als die in Wasser produzierte Elektrode auf. Im Vergleich zu den unverdichteten Proben wird bei den verdichteten Proben entweder der elektrische Kontakt innerhalb der Schicht oder der elektrische Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse durch das Lösungsmittel beeinflusst. Eine Zumischung von Ethanol bewirkt somit eine geringfügige Verbesserung der Kapazität der verdichteten Elektrode.

4.3.1.4 Vergleich der Bindersysteme

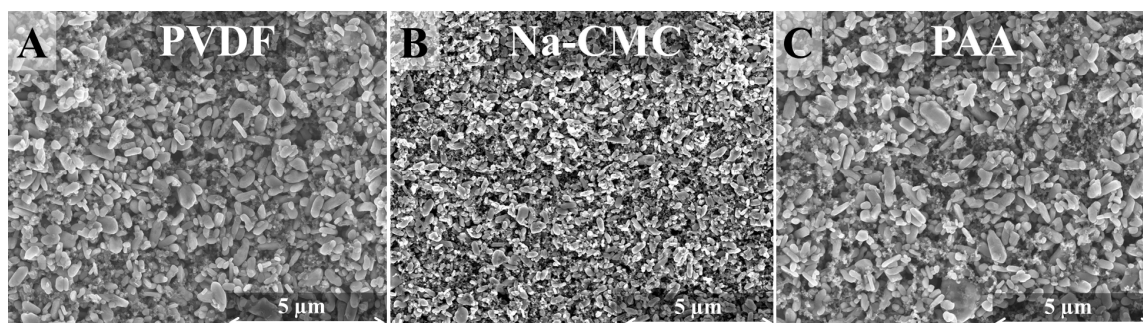


Abbildung 4-39: REM Aufnahmen (jeweils 10000-fache Vergrößerung) von unverdichteten LiFePO₄-Elektroden (P2) mit (A) PVDF / NMP (AG Prof. Dr. J. Janek, Universität Gießen), (B) mit Na-CMC / H₂O (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorke, Universität Duisburg-Essen), (C) PAA / H₂O-Ethanol (4:1, *m, m*) (AG Prof. Dr. J. Janek, Universität Gießen) als Bindermatrizen, *m* bezieht sich auf die Masse

Die Abbildung 4-39 zeigt REM-Aufnahmen von der Mikrostruktur der LiFePO₄-Elektroden (P2-Material) in Abhängigkeit des Bindersystems. Generell wird eine homogene, agglomeratfreie sowie kompakte Struktur beobachtet. Die Mikrostruktur der (B) Na-CMC-Probe ist im Vergleich zu der (A) PVDF- und der (C) PAA-Elektrode etwas kompakter.

Eine kompaktere Struktur der Na-CMC-Elektrode im Vergleich zu der PVDF-Elektrode wird in der Literatur ebenso festgestellt^[127, 130, 131]. Dieser Strukturunterschied wird mit der Schrumpfung von Na-CMC während der Temperaturbehandlung der Elektroden erklärt^[129]. Im Gegensatz zu dem Resultat von Cai et al. wird jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen der Mikrostruktur der PAA- bzw. PVDF-Elektrode beobachtet^[133]. Neben dem Binder haben allerdings auch die Elektrodenherstellung oder das Aktivmaterial (z. B. in Abhängigkeit der Partikelgröße oder der Oberflächenfunktionalisierung) einen Einfluss auf die Struktur, sodass ein direkter Vergleich stets schwierig ist^[126, 135].

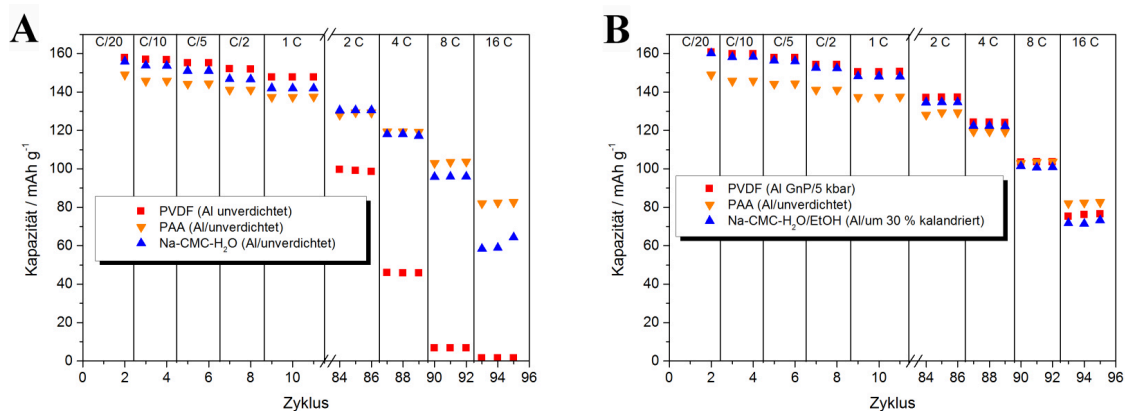


Abbildung 4-40: Entladekapazität als Funktion der C-Rate von LiFePO₄-Kathoden (P2) in Abhängigkeit des Bindersystems von (A) nicht angepassten sowie (B) verbesserten Elektrodenkonfigurationen, in Klammern stehen jeweils der verwendete Stromabnehmer und der Verdichtungsgrad

Abbildung 4-40 zeigt die Entladekapazität als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Bindersystems von (A) nicht angepassten sowie (B) verbesserten Elektrodenkonfigurationen. Abbildung 4-40 A zeigt die Entladekapazität von LiFePO₄-Elektroden mit Aluminium als Stromabnehmer. Ab 2 C fällt die Kapazität der PVDF-Elektrode deutlich ab. Bei 16 C wird die höchste Kapazität bei der PAA-Elektrode beobachtet. Aufgrund der generell homogenen sowie kompakten Struktur kann der Kapazitätsunterschied nicht auf die Morphologie zurückgeführt werden. Vielmehr kann das unterschiedliche elektrochemische Verhalten auf den elektrischen Kontakt zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse zurückgeführt werden.

Durch die Anpassung der Elektrodenkonfiguration oder der Wahl des Lösungsmittels wird jedoch die Kapazität der PVDF-Elektrode und der Na-CMC-Elektrode erhöht (siehe Abbildung 4-40 B). Somit wird der elektrische Kontakt zum Stromabnehmer bzw. der interparti-

kuläre, elektrische Kontakt verbessert. Daraus resultiert eine vergleichbare Hochstromfähigkeit der unterschiedlichen LiFePO_4 -Elektroden unter Verwendung verschiedener Bindersysteme. Die PAA-Elektrode weist bis zu 1 C allerdings eine etwas geringere Kapazität auf. Die geringere Kapazität kann jedoch nicht mit der Struktur begründet werden. Allerdings ist die chemische Zusammensetzung der neu gebildeten Passivschicht an der Aluminiumoberfläche der PAA-Elektrode im Vergleich zu Al GnP bzw. zu der Na-CMC-Aktivmasse verschieden. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Kapazität bis zu 1 C von der Passivschicht an der Aluminiumoberfläche und ab 1 C von den Eigenschaften des hier verwendeten LiFePO_4 dominiert wird.

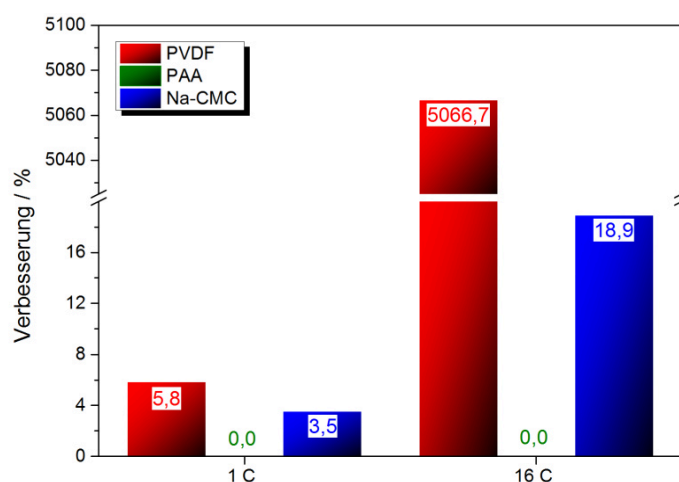


Abbildung 4-41: Kapazitätsänderung durch Anpassen der Elektrodenkonfigurationen in Abhängigkeit des jeweiligen Bindersystems

In Abbildung 4-41 ist die Verbesserung der Kapazität der LiFePO_4 -Elektroden durch die Anpassung der Elektrodenkonfiguration aus der Abbildung 4-40 quantifiziert. Die Kapazität der PAA-Elektrode wird weder durch die Erhöhung des Ethanolgehaltes der Binderlösung noch durch das Verdichten verbessert. Die Kapazität der Na-CMC-Elektrode wird durch die Verwendung eines Wasser-Ethanol-Gemisches statt einer rein wasserbasierten Binderlösung und durch das Verdichten (kalandriert um 30 %) bei 1 C um 3,5 % und bei 16 C um ca. 19 % erhöht. Durch die Kombination von der Verdichtung (5 kbar) und der Kohlenstoffbeschichtung des Aluminiums wird die Kapazität der PVDF-Elektrode bei 1 C um ca. 6 % und um mehr als 5000 % bei 16 C verbessert.

Insgesamt sollten analog zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (siehe Kapitel 4.2.4) beim Vergleich des elektrochemischen Verhaltens von LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit des Binders jeweils auf das Bindersystem angepasste Elektrodenkonfigurationen benutzt werden. In dieser Arbeit ist die Kapazität der angepassten LiFePO_4 -Elektroden mit unterschiedlichen Bindern vergleichbar. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Lux et al. bzw. von Cai et al., die eine höhere Kapazität der PAA- bzw. Na-CMC-Elektrode gegenüber deren PVDF-Analogen beobachtet haben^[127, 133]. Allerdings benutzten die Autoren jeweils unverdichtete Elektroden und ausschließlich Aluminium als Stromabnehmer. Durch die Kohlenstoffbeschichtung des Aluminiums sowie durch eine moderate Verdichtung wird jedoch die Kapazität der PVDF-Elektrode deutlich verbessert. Daraus kann abgeleitet werden, dass nicht ausschließlich die Wahl des Binders die Kapazität beeinflusst, sondern die Gesamtheit der Elektrodenarchitektur.

4.3.2 Einfluss der Primärpartikelgröße

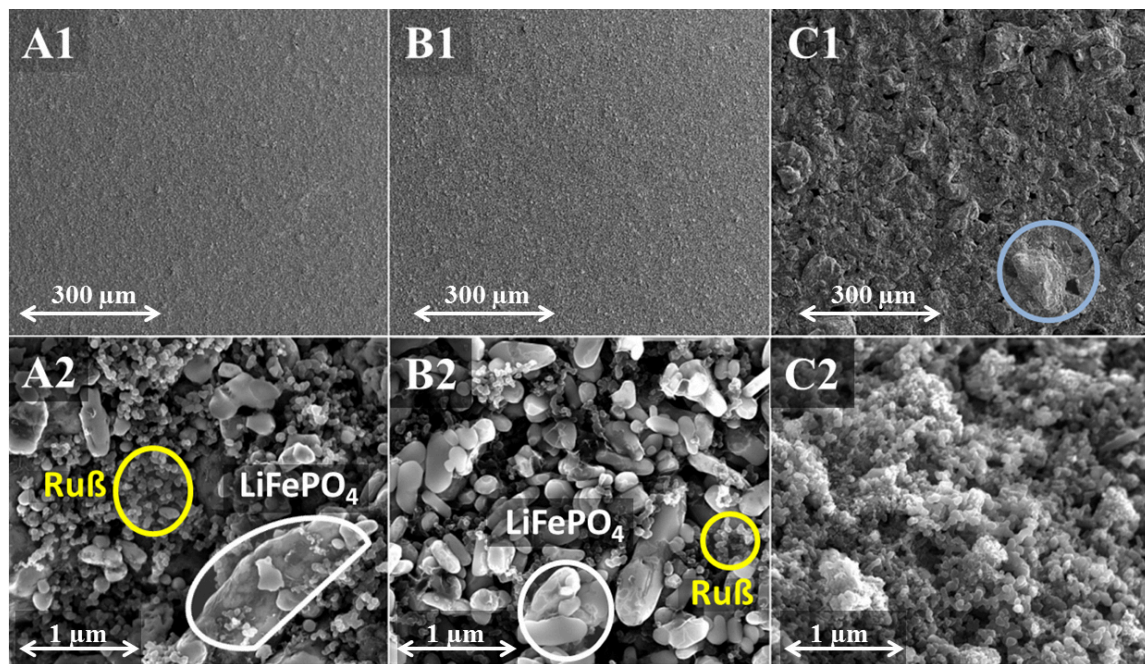


Abbildung 4-42: REM-Aufnahmen (Dr. G. M. Prinz, AG Prof. Dr. A. Lorke, Universität Duisburg-Essen) von LiFePO_4 -Kathoden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße: (A) kommerziell verfügbares LiFePO_4 P1 (Primärpartikelgröße: $3,5 \mu\text{m}$), (B) kommerziell verfügbares LiFePO_4 P2 (Primärpartikelgröße zwischen $0,5$ und $1 \mu\text{m}$), (C) von N. A. Hamid hergestelltes LiFePO_4 (AG Dr. H. Wiggers, Universität Duisburg-Essen) mit einer Primärpartikelgröße von $0,03 \mu\text{m}$, Index 1: 150-fache Vergrößerung, Index 2: 40000-fache Vergrößerung

Abbildung 4-42 zeigt REM-Aufnahmen von LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße. Als Binder diente PAA, gelöst in Wasser-Ethanol (4:1, *m, m*). Die Elektroden mit kommerziell verfügbaren LiFePO_4 (A1 und B1) zeigen eine homogene Oberfläche auf, wobei das Aktivmaterial jeweils feinverteilt ist.

Die Elektrode mit dem nanoskaligen LiFePO_4 (C1) wird im Gegensatz dazu durch eine raue Oberfläche charakterisiert. Es werden Agglomerate mit einem Durchmesser von bis zu 100 μm (siehe Kennzeichnung in Abbildung 4-42 C1) beobachtet. Die Agglomeration kann hierbei auf die Synthese des LiFePO_4 zurückgeführt werden. Die für die Festkörpersynthese hergestellten Presslinge werden nach der Kalzination mit einem Mörser zu einem Pulver weiterverarbeitet^[167]. Dadurch wird allerdings ein sehr grobkörniges Pulver erhalten. Um tatsächlich ein feinverteilt Pulver zu realisieren, müssen die Partikel mit einer geeigneten Mühle gemahlen werden^[212].

Die Elektrode mit dem P1-Material (Partikelgröße laut Hersteller: 3,5 μm) weist eine homogene Rußverteilung auf (A2). Die LiFePO_4 -Partikelgröße in dem hier dargestellten Bereich (siehe Markierung der Abbildung 4-42 A2) beträgt jedoch maximal ca. 1 μm . Somit wird eine Verkleinerung der LiFePO_4 -Partikel während der Pastenherstellung angenommen. Die Kathode mit dem P2-Material (Primärpartikelgröße laut Hersteller: zwischen 0,5 und 1 μm) zeigt ebenso eine homogene Rußverteilung (siehe Abbildung 4-42 B2). Die Partikelgrößenverteilung ist in diesem Material breiter als bei der P1-Elektrode. Außerdem werden hier insgesamt kleinere Primärpartikel beobachtet, resultierend in einer besseren interpartikulären Verknüpfung. Bei der Elektrode mit dem nanoskaligen Material können die Rußpartikel nicht von den LiFePO_4 -Partikeln unterschieden werden (siehe Abbildung 4-42 C2). Die Agglomerate sind ferner aus einer Vielzahl von nanoskaligen Partikeln aufgebaut.

Abbildung 4-43 A zeigt die Entladekapazität bei einer 1 C-Rate über 75 Zyklen in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße. Generell wird eine stabile Kapazität innerhalb des untersuchten Bereiches beobachtet. Die höchste Kapazität wird mit der P2-Elektrode erreicht, gefolgt von der Elektrode mit dem P1-Material und der Kathode mit dem nanoskaligen LiFePO_4 . Außerdem steigt die Kapazität der P1-Elektrode über die Zyklen geringfügig an.

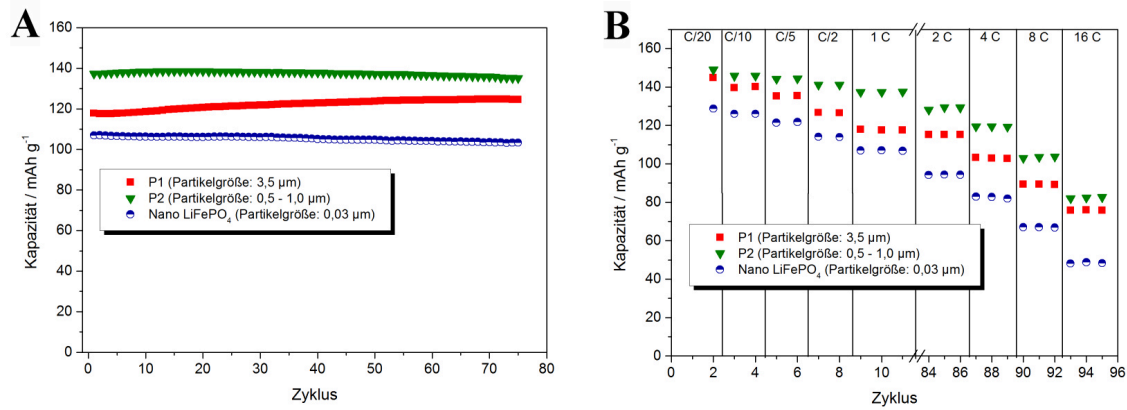


Abbildung 4-43: (A) Entladekapazität über 75 Zyklen bei 1 C sowie (B) Kapazitäts als Funktion der C-Rate von LiFePO₄-Kathoden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße (Bindersystem: PAA / Wasser-Ethanol (4:1, *m*, *m*), *m* bezieht sich auf die Masse

Abbildung 4-43 B zeigt die Entladekapazität als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit von der Primärpartikelgröße. Die höchste Kapazität von C/20 bis 16 C wird auch hier bei der P2-Elektrode festgestellt. Die geringste Kapazität weist die Elektrode mit dem nanoskaligen LiFePO₄ auf. Auffällig ist außerdem die Annäherung der Kapazität der P2- und der P1-Elektrode bei 16 C.

Die hier untersuchten Elektroden wurden mit dem gleichen Bindersystem hergestellt. Das bedeutet, dass der Kapazitätsunterschied direkt mit der Struktur der Elektrode bzw. mit dem Reaktionsmechanismus des LiFePO₄ (siehe Kapitel 1.3.2) in Abhängigkeit der Partikelgröße korreliert werden kann. Die bessere Partikelverknüpfung der P2-Elektrode gegenüber der P1-Elektrode führt zu einem besseren elektrischen Kontakt. Außerdem werden mit einem kleiner werdenden Partikeldurchmesser die Li⁺- sowie die Elektronendiffusionswege innerhalb der LiFePO₄-Struktur reduziert (siehe Abbildung 1-11). Daraus resultieren insgesamt eine Verbesserung der Reaktionskinetik sowie eine bessere Ausnutzung der theoretischen Kapazität des LiFePO₄ unter Verwendung von kleineren Partikeln.

Durch die großen, dicht gepackten Agglomerate der Elektrode mit dem nanoskaligen LiFePO₄ wird jedoch die Elektrolytpenetration erschwert. Es wird demzufolge davon ausgegangen, dass nicht alle Partikel ionisch miteinander verbunden sind. Die Rußverteilung der Elektrode mit dem nanoskaligen Material innerhalb der Agglomerate kann per REM nicht ermittelt werden. Allerdings wird angenommen, dass nicht alle LiFePO₄-Partikel innerhalb der Agglomerate mit Ruß zu einer gut elektrisch leitfähigen Matrix vernetzt wer-

den. Daraus wird insgesamt geschlussfolgert, dass nicht alle LiFePO_4 -Partikel an der Reaktion teilnehmen. Somit resultiert im Gegensatz zu der Literatur die niedrigste Kapazität der Elektrode mit den kleinsten Primärpartikeln^[209, 213, 214].

Die steigende Kapazität der Elektrode mit dem P1-Material mit zunehmender Zyklenzahl bei 1 C kann mit der Volumenänderung des Aktivmaterials während der Zyklisierung erklärt werden. Der Phasenübergang von LiFePO_4 zu FePO_4 ist mit einer Volumenänderung der Elementarzelle von bis zu 7 % verbunden^[91, 215]. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Volumenänderung der P1-Elektrode die Mikrostruktur derart modifiziert wird, dass eine bessere elektrische Verknüpfung während der elektrochemischen Charakterisierung erfolgt. Dieser Effekt wird allerdings aufgrund der guten Partikelanbindung an der P2-Elektrode nicht beobachtet. Ebenso wenig wird eine Verbesserung des elektrischen oder ionischen Kontaktes der Elektrode mit dem nanoskaligen Material festgestellt. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass aufgrund der Agglomerate nicht alle LiFePO_4 -Partikel an der Reaktion teilnehmen. Somit wird insgesamt eine absolut geringere Volumenänderung hervorgerufen.

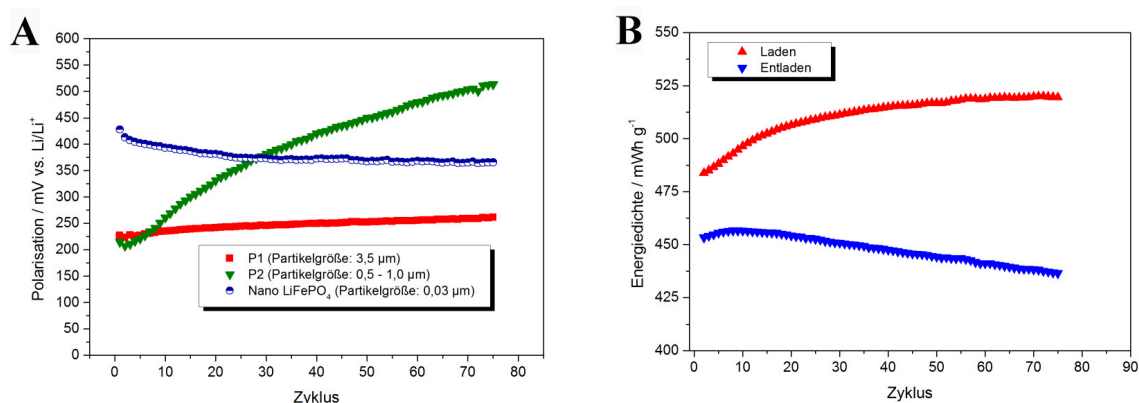


Abbildung 4-44: (A) Polarisation bei 1 C in Abhängigkeit der Partikelgröße, (B) Energiedichte der LiFePO_4 -Elektrode (P2) bei 1 C, das durchschnittliche Entladepotential zur Berechnung der Energiedichte ist auf eine Lithium-Referenzelektrode bezogen

Um die Annäherung der Kapazität der P1-Elektrode an die P2-Elektrode zu erklären, ist in Abbildung 4-44 A der Verlauf der Polarisation bei 1 C in Abhängigkeit der Partikelgröße gezeigt. Die Polarisation der in dieser Arbeit hergestellten P2-Elektrode nimmt im Vergleich zu den anderen Proben über die Zyklen deutlich zu. Die in Abbildung 4-44 B dargestellte Energiedichte für den Lade- bzw. den Entladeprozess der P2-Elektrode impli-

ziert, dass für die Auslagerung des Li^+ mit zunehmender Zyklenanzahl sukzessive mehr Energie aufgebracht werden muss, wobei während der Einlagerung graduell weniger Energie gewonnen wird. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass in Verbindung mit dem P2-Material Nebenreaktionen stattfinden. Dadurch kann insbesondere die Hochstromfähigkeit limitiert werden. In dem nachfolgenden Kapitel wird die Ursache des Polarisationsanstiegs erörtert.

4.3.3 Einfluss des Wassergehaltes und des Ladeschlusspotentials

Es ist literaturbekannt, dass LiFePO_4 stark hygroskopisch ist und innerhalb kurzer Zeit einen Wassergehalt von bis zu 2000 ppm aufnehmen kann^[216]. Die Reaktion von LiFePO_4 mit Wasser kann in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen zu zahlreichen Reaktionsprodukten führen, wobei zum Großteil Eisen(III)-enthaltende Nebenprodukte festgestellt werden^[216 - 220].

Tabelle 4-19: Der Wassergehalt (Extraktionstemperatur: 150 °C) von LiFePO_4 P1 sowie LiFePO_4 P2 in Abhängigkeit der Trocknung

Material	Wassergehalt vor Trocknung	Wassergehalt nach Trocknung
LiFePO_4 P1	270 ppm	62 ppm
LiFePO_4 P2	687 ppm	190 ppm

Tabelle 4-19 zeigt eine Zusammenfassung des gemessenen Wassergehaltes von kommerziell verfügbaren LiFePO_4 in Abhängigkeit des Trocknungsprozesses. An dieser Stelle ist es erwähnenswert, dass LiFePO_4 in einer Glovebox unter Schutzgasatmosphäre gelagert wurde. Der Wassergehalt des P2-Materials ist vor der Trocknung deutlich höher als der des P1-Materials. Nach der Trocknung des LiFePO_4 bei 250 °C im Vakuum für eine Dauer von sieben Tagen werden der Wassergehalt des P1-Materials um ca. 76 % und der des P2-Materials um ca. 72 % verringert. Dabei liegt der Wassergehalt des getrockneten P2-Materials in dem Bereich des nicht getrockneten P1-Pulvers.

Um zu überprüfen, ob das elektrochemische Verhalten der P2-Elektrode durch die Reduzierung des Wassergehaltes verbessert werden kann, wurden Elektroden mit dem getrockneten P2-Pulver hergestellt und elektrochemisch charakterisiert.

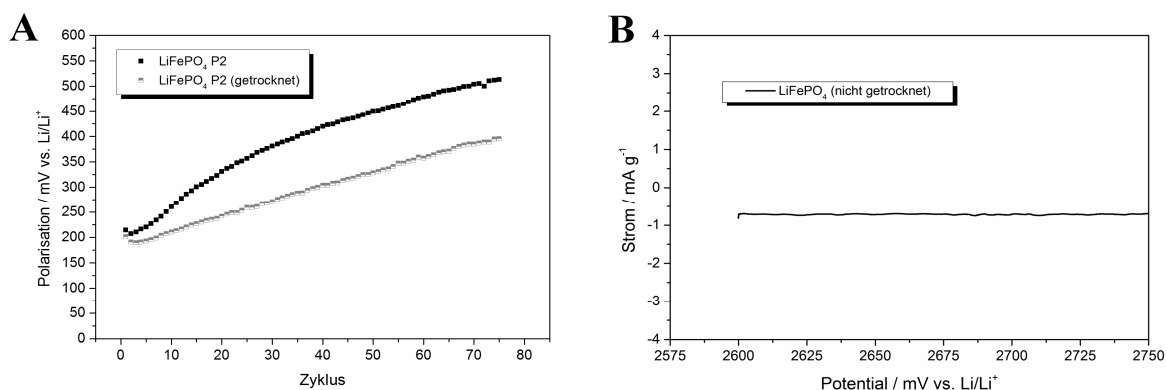


Abbildung 4-45: (A) Polarisation bei 1 C von LiFePO_4 -Kathoden (P2, Bindersystem: PAA / H_2O -Ethanol (4:1, m , m)) in Abhängigkeit der Trocknung des Aktivmaterials, (B) vergrößerter Ausschnitt des Reduktionsbereiches aus dem CV aus der Abbildung 4-34 von LiFePO_4 (Bindersystem: PAA / H_2O -Ethanol (4:1, m , m))

Abbildung 4-45 A zeigt die Polarisation bei 1 C über 75 Zyklen von LiFePO_4 (P2) in Abhängigkeit der Trocknung des Aktivmaterials. Abbildung 4-45 B zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Reduktionsbereiches aus dem CV aus der Abbildung 4-34 von LiFePO_4 . Durch die Reduzierung des Wassergehaltes in LiFePO_4 wird der Anstieg der Polarisation gesenkt. Das bedeutet, dass hier der Wassergehalt den Anstieg der Polarisation beeinflusst.

Yu et al. stellen eine Bildung von Fe_2O_3 durch Behandlung des LiFePO_4 in Umgebungsluft für vier Stunden fest^[217]. Zaghib synthetisierten LiFePO_4 , behandelten anschließend das LiFePO_4 in Wasser, trockneten das Material und stellten entsprechende Elektroden her. Im CV dieser Elektrode erscheint ein Reduktionspeak bei einem Potential von ca. 2,6 V. Diesem Peak wird die Reduktion von Fe_2O_3 zugeschrieben^[216]. Um zu überprüfen, ob in dem hier vorliegenden Fall Fe_2O_3 als Nebenprodukt vorliegt, ist der Reduktionsbereich des CVs aus Abbildung 4-34 vergrößert in Abbildung 4-45 (B) dargestellt. Ein Reduktionspeak bei 2,6 V wird jedoch nicht beobachtet. Es kann somit angenommen werden, dass hier Fe_2O_3 nicht als Nebenprodukt gebildet wird.

Aurbach et al. lagerten eine LiFePO_4 -Elektrode in einem mit 100 ppm Wasser kontaminierten Elektrolyten (LiPF_6 // EC / DMC) für eine Dauer von 30 Tagen aus^[220]. Laut CV wird eine erhebliche Zunahme der Polarisation der Elektrode, die in dem kontaminierten Elektrolyten ausgelagert wurde, gegenüber einer frischen Probe festgestellt. Gemäß der Gleichung 1-30 sowie der Gleichung 1-31 reagiert das Leitsalz LiPF_6 mit Wasser zu HF und POF_3 . Aurbach et al. nehmen an, dass vor allem das gebildete HF für die Erhöhung der Po-

larisation verantwortlich ist. Die Eisen-Ionen des Olivins können durch Protonen ausgetauscht werden und die an der Oberfläche des Kristallgitters lokalisierten Li^+ können mit F^- zu LiF reagieren. LiF limitiert hierbei erheblich die Li^+ -Diffusion^[220]. Somit lässt sich schlussfolgern, dass der Polarisationsanstieg durch LiF hervorgerufen wird. Durch die Trocknung des LiFePO_4 wird hier der Wassergehalt reduziert und der Anteil von LiF an der LiFePO_4 -Oberfläche verringert, resultierend in einer Verbesserung des Li^+ -Transfers.

Trotz der Reduzierung des Wassergehaltes im LiFePO_4 wird ein deutlicher Anstieg der Polarisation beobachtet. Um den Anstieg zu senken, wurde zusätzlich das Ladeschlusspotential reduziert. Abbildung 4-46 zeigt in Abhängigkeit der Trocknung und des Ladeschlusspotentials die Polarisierungen bei 1 C (Index 1) sowie die Kapazität als Funktion der C-Rate (Index 2) unter Verwendung von (A) PAA / H_2O -Ethanol (4:1, *m*, *m*) sowie (B) PVDF / NMP als Binderlösungen.

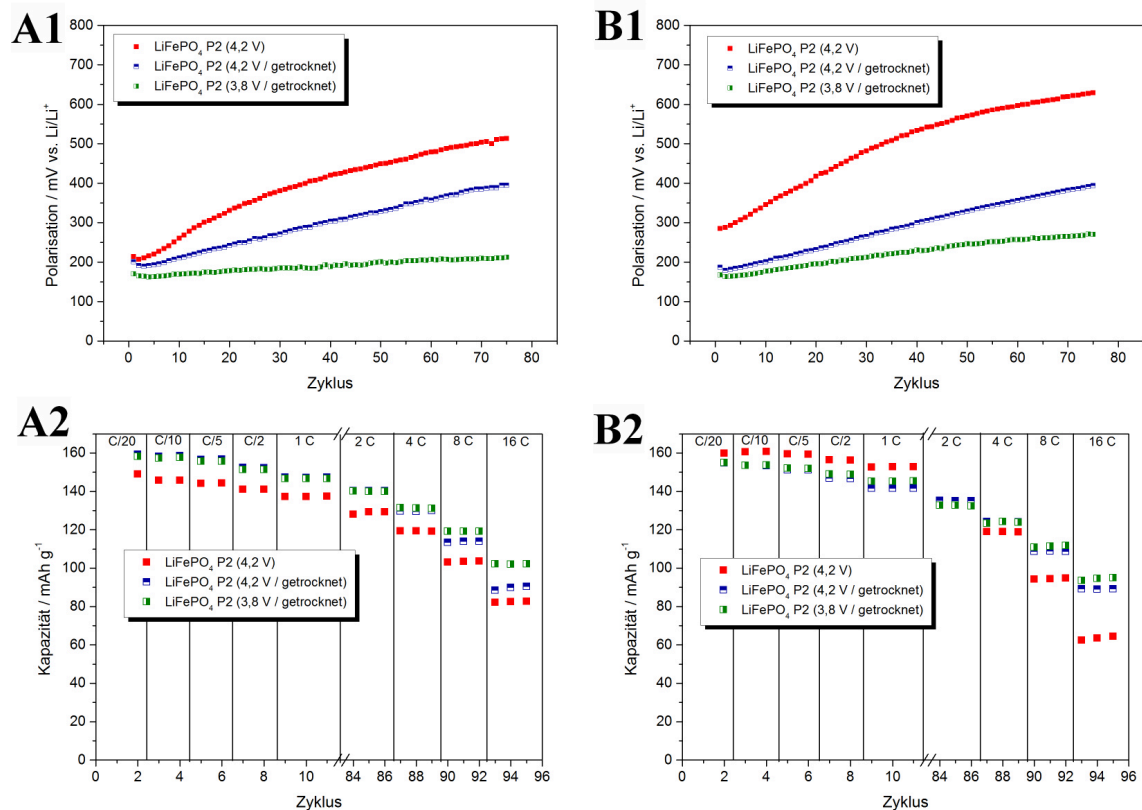


Abbildung 4-46: (A1) Polarisation sowie (A2) Kapazität als Funktion der C-Rate von LiFePO_4 P2 (Binder-system: PAA / H_2O -Ethanol (4:1, *m*, *m*) in Abhängigkeit der Trocknung sowie des Ladeschlusspotentials, (B1) sowie (B2) zeigen die entsprechenden Daten unter Verwendung folgender Elektrodenkonfiguration: Stromabnehmer: Al GnP, unverdichtet, PVDF / NMP Bindermatrix, *m* bezieht sich auf die Masse

Generell wird der Polarisationsanstieg bei 1 C durch die Reduzierung des Ladeschlusspotentials auf 3,8 V erheblich gesenkt (A1 und B1). Die Polarisation der PAA-Elektrode wird durch die Reduzierung des Wassergehaltes von LiFePO_4 und des Ladeschlusspotentials auf ca. 150 mV gesenkt (A1). Die Polarisation der PVDF-Elektrode wird auf weniger als 200 mV durch die Anpassungen verringert (B1). Daraus resultiert eine signifikante Verbesserung des Wirkungsgrades pro Zyklus. Außerdem wird die Kapazität der PAA-Elektrode von C/20 bis 16 C durch die Reduzierung des Wassergehaltes und des Ladeschlusspotentials deutlich erhöht (A2). Die Kapazität der PVDF-Elektrode wird speziell im Hochstrombereich verbessert (B2). Sowohl mit PVDF als auch mit PAA wird somit eine Kapazität von ca. $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ bei 16 C erhalten, gleichbedeutend mit hochstromfähigen Kathoden.

Durch diese Anpassungen wird sowohl das elektrochemische Verhalten der PAA-Elektrode als auch der PVDF-Elektrode verbessert. Daraus kann abgeleitet werden, dass die beobachtete Verbesserung unter den hier gewählten Versuchsbedingungen auf den Wassergehalt des P2-Pulvers und das Ladeschlusspotential zurückzuführen ist. Liao et al. und Zhang et al. stellten die Bildung einer SEI an der Oberfläche von LiFePO_4 bei der Zyklierung mit einem Ladeschlusspotential von 4,2 V fest^[221, 222]. Eine SEI auf der Partikeloberfläche kann den Li^+ -Transfer limitieren (siehe Kapitel 1.2.1). Anhand der hier vorliegenden Daten kann allerdings nicht bewertet werden, ob sich tatsächlich eine SEI gebildet hat. Allerdings wird durch die Reduzierung des Ladeschlusspotentials auf 3,8 V unter Verwendung des getrockneten LiFePO_4 der Ladungstransfer verbessert. Es wird davon ausgegangen, dass hier speziell der Li^+ -Transfer beeinflusst wird.

Insgesamt kann durch die Reduzierung des Wassergehaltes und des Ladeschlusspotentials die Hochstromfähigkeit verbessert und die Polarisation gesenkt werden. Im Vergleich zu dem P1-Material ist die Oberfläche des P2-Materials größer. Dadurch steigt die Empfindlichkeit für die Wasseraufnahme und die Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen. Schlussfolgernd muss für Elektroden mit dem P2-Material bei der in dieser Arbeit beschriebenen Elektrodenherstellung das LiFePO_4 -Pulver vorgetrocknet und das Ladeschlusspotential gesenkt werden, um tatsächlich die Vorteile der kleineren Partikelgröße nutzen zu können (siehe Kapitel 4.3.2).

4.4 Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt

4.4.1 Bestimmung von physikochemischen Kenndaten

Abbildung 4-47 A zeigt die Struktur der ionischen Flüssigkeit *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI. Als Leitsalz wurde Li TFSI mit einer Konzentration von 0,5 M eingesetzt. Eine höhere Salzkonzentration kann infolge der begrenzten Löslichkeit nicht realisiert werden.

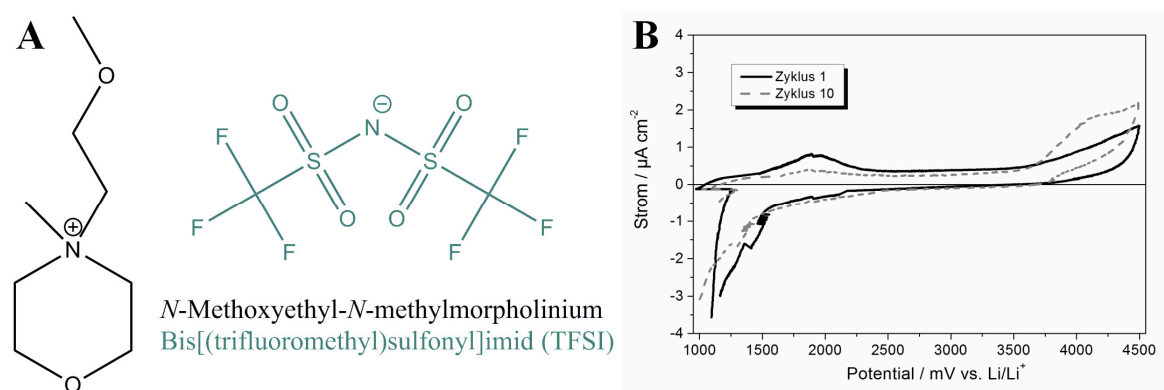


Abbildung 4-47: (A) Strukturformel von *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI, das Kation ist in schwarz und das Anion in grau dargestellt; (B) elektrochemischen Stabilität von 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI

Abbildung 4-47 B zeigt die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten, bestehend aus 0,5 M Lithium Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid (TFSI) // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI. Ab einem Potential von 1,5 V setzt eine reduktive Zersetzungsreaktion ein, die sowohl im ersten als auch im zehnten Zyklus beobachtet wird. Allerdings wird das Reduktionspotential im zehnten Zyklus in Richtung eines geringeren Potentials verschoben, gleichbedeutend mit einer höheren elektrochemischen Stabilität. Dabei fällt der Reduktionsstrom bei einem Potential von ca. 1,0 V steil ab. Dem Oxidationspeak zwischen 1,5 und 2,0 V kann die Re-Oxidation der Reduktionsprodukte zugeordnet werden. Ab einem Potential von ca. 4,0 V beginnt die oxidative Zersetzung. Im zehnten Zyklus wird das Oxidationszersetzungspotential etwas verringert. Das bedeutet, dass die oxidative Stabilität mit zunehmendem Zyklus sinkt.

Die hier gemessene elektrochemische Stabilität ist mit dem von Brigouleix et al. ermittelten, elektrochemischen Stabilitätsfenster von Morpholiniumformiat vergleichbar. Aller-

dings wird von den Autoren ein um drei Zehnerpotenzen höherer reduktiver Strom gemessen^[162]. Insgesamt kann infolge des geringen Stromflusses von einer elektrochemischen Stabilität zwischen 1,0 und 4,0 V ausgegangen werden.

Tabelle 4-20: Physikochemische Eigenschaften von *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldmorpholinium TFSI im Vergleich zu dem gewählten Standardelektrolyten 1 M LiPF₆ // EC / DMC, die gemessenen Daten wurden von I. Mertens (AK Prof. Dr. Wasserscheid, Universität Erlangen-Nürnberg) ermittelt

Eigenschaft	1 M LiPF ₆ // EC / DMC	<i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methyldmorpholinium TFSI
Ionische Leitfähigkeit (25 °C)	13,7 mS·cm ⁻¹	0,7 mS·cm ⁻¹
Viskosität (20°C)	0,5 mPas ^[223]	287 mPas
Flammpunkt	< 50 °C ^[149]	273 °C

Tabelle 4-20 zeigt eine Übersicht über relevante, physikochemische Eigenschaften von *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldmorpholinium TFSI im Vergleich zu dem gewählten Standardelektrolyten 1 M LiPF₆ // EC / DMC. Der Flammpunkt der ionischen Flüssigkeit ist weit aus höher als der des klassischen Elektrolyten. Somit wird das vom Elektrolyten ausgehende Gefahrenpotential durch die Verwendung von *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldmorpholinium TFSI erheblich gesenkt.

Die Leitfähigkeit der ionischen Flüssigkeit ist geringer und die Viskosität höher als von 1 M LiPF₆ // EC / DMC. Hierbei ist zu beachten, dass die ionische Flüssigkeit ohne Leitsalz vermessen wurde. In der Regel steigt die Viskosität mit zunehmender Leitsalzkonzentration und die ionische Leitfähigkeit sinkt^[151, 224].

Ferrari et al. synthetisierten *N*-Methoxyethyl-*N*-methylpyrrolidinium TFSI und ermitteln eine Viskosität von 47 mPas sowie eine Leitfähigkeit von 0,5 mS·cm⁻¹^[163]. Somit ist die ionische Leitfähigkeit von *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldmorpholinium TFSI mit *N*-Methoxyethyl-*N*-methylpyrrolidinium TFSI vergleichbar. Allerdings unterscheidet sich die Viskosität der beiden Flüssigkeiten. Somit kann die von Walden aufgestellte Regel (siehe Gleichung 1-35) hier nicht angewandt werden, d. h. es besteht keine direkte Proportionalität zwischen der Leitfähigkeit und der Viskosität beim Vergleich dieser ionischen Flüssigkeiten. Yeon et al. stellten die ionische Flüssigkeit *N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-Methyl-morpholinium TFSI her. Die ionische Leitfähigkeit beträgt 0,085 mS·cm⁻¹^[159]. Mit der Einführung der

etherfunktionalisierten Seitenkette wird somit die ionische Leitfähigkeit im Vergleich zu den Ergebnissen von Yeon et al. um eine Zehnerpotenz verbessert.

Insgesamt wird die ionische Leitfähigkeit der Morpholinium-IL durch die Einführung von einer Etherseitenkette erhöht. Allerdings ist die Viskosität im Vergleich zu der Verwendung von Pyrrolidinium oder Imidazolium als Grundkörper deutlich höher^[152, 159, 163, 225].

4.4.2 Bewertung der Benetzung von Elektroden sowie dem Separator mit unterschiedlichen Elektrolyten

Tabelle 4-21: Kontaktwinkel zwischen unterschiedlichen Elektrolyten und dem Separator bzw. verschiedener Elektroden; KE: 1 M LiPF₆ // EC / DMC, ILE: 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methyilmorpholinium TFSI; v. b. = vollständig benetzt, *m* bezieht sich auf die Masse

Elektrolyt	Substrat (Elektrodenkonfiguration)	Kontaktwinkel θ
KE	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (PVDF, Cu)	v. b.
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	v. b.
	LiFePO ₄ P1 (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	v. b.
	LiFePO ₄ P2 (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	v. b.
	Polypropylen-Vlies-Separator	125,3° ± 3,6°
ILE	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (PVDF, Cu)	12,1° ± 2,6°
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	18,0° ± 0,6°
	LiFePO ₄ P1 (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	20,5° ± 1,6°
	LiFePO ₄ P2 (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	26,4° ± 1,1°
	Polypropylen-Vlies-Separator	147,5° ± 5,0°
ILE / KE (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>)	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (PVDF, Cu)	v. b.
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	3,7° ± 0,3°
	LiFePO ₄ P1 (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	6,1° ± 1,1°
	LiFePO ₄ P2 (PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m</i> , <i>m</i>), Al)	20,8° ± 1,5°
	Polypropylen-Vlies-Separator	142,4° ± 6,5°

Tabelle 4-21 zeigt die gemessenen Kontaktwinkel zwischen unverdichteten Elektroden bzw. dem Separator und unterschiedlichen Elektrolyten. Generell werden die Elektroden

vollständig mit 1 M LiPF_6 // EC / DMC (KE) benetzt. Der Kontaktwinkel zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten steigt mit zunehmendem Anteil an 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldimorpholinium TFSI (ILE). Allerdings wird selbst bei der Verwendung von ILE eine gute Benetzung realisiert ($\theta < 90^\circ$). Die schlechtere Benetzung mit zunehmendem Anteil an ILE wird durch die deutlich höhere Viskosität des Elektrolyten verursacht^[226].

Die PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode wird sowohl mit ILE als auch mit ILE / KE besser als die PAA-Anode benetzt. Die P1-Kathode wird besser mit ILE bzw. mit ILE / KE als die P2-Elektrode benetzt. Diese Effekte können direkt mit der Mikrostruktur erklärt werden (siehe Kapitel 4.2 und 4.3.2). Die PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode bzw. die P1-Elektrode verfügen über eine größere Anzahl an großen Poren als die PAA- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode bzw. die P2-Kathode. Dadurch wird die Elektrolytbenetzung der Elektrode erleichtert.

Der Separator wird hingegen unvollständig mit Elektrolyt benetzt. Mit zunehmendem Anteil an ILE wird zudem die Benetzung verschlechtert. Um dennoch eine vollständige Tränkung des Separators mit Elektrolyt zu erzielen, wurde im Zuge der Zellaussammlung der Elektrolyt mit einer Pinzette in die Poren des Separators gedrückt.

Insgesamt stimmt die Tendenz der Benetzung von Elektroden bzw. des Separators mit einem Elektrolyten auf Basis ionischer Flüssigkeiten mit den Ergebnissen von Stefan et al. sehr gut überein^[157].

4.4.3 Verwendung der ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzellen

Abbildung 4-48 zeigt Lade- sowie Entladekurven von PAA- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden bei C/20 in Abhängigkeit des Elektrolyten. In der eingeblendeten Grafik ist der Kapazitätsverlauf über 25 Zyklen unter Verwendung von ILE als Elektrolyt dargestellt. Mit zunehmender Zyklenzahl nimmt die Kapazität unter Verwendung von ILE als Elektrolyt zu. Nach ca. 20 Zyklen wird eine Entladekapazität von ca. $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht und die Kapazität steigt anschließend nicht weiter an. Außerdem wird mit zunehmender Zyklenzahl das Ladepotential erhöht und das Entladepotential reduziert. Dadurch wird eine Beschleunigung der Reaktionskinetik angezeigt. Im Vergleich zu der Verwendung von KE werden jedoch selbst nach 25 Zyklen eine geringere Kapazität und eine höhere Polarisation festgestellt.

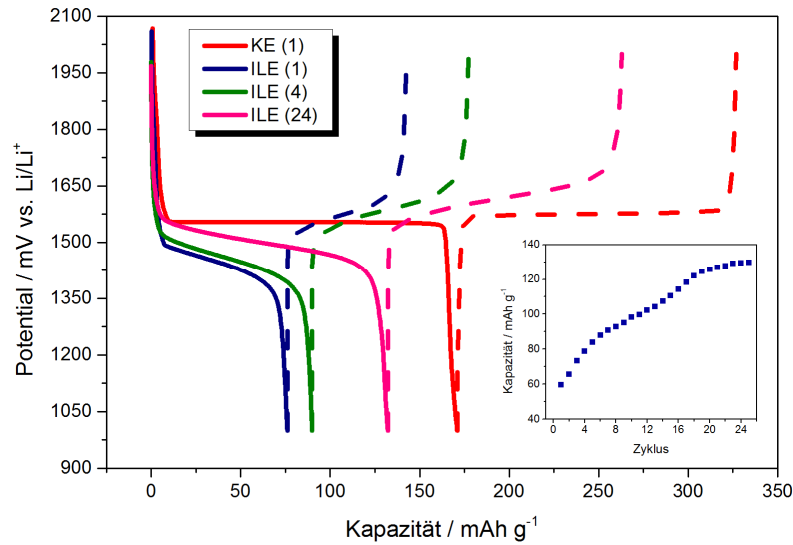


Abbildung 4-48: Lade- sowie Entladekurven bei C/20 einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (Bindersystem: PAA / H_2O -Ethanol, 4:1, m, m) in Abhängigkeit des Elektrolyten, die eingebundene Grafik zeigt den Kapazitätsverlauf über 25 Zyklen bei C/20 unter Verwendung von ILE; KE: 1 M LiPF_6 // EC / DMC, ILE: 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI; in Klammern steht die jeweiligen Zyklenzahl, die Ladekurven sind in durchgezogenen Linien und die Entladekurven in gestrichelten Linien dargestellt, m bezieht sich auf die Masse

Der Kapazitätsanstieg kann mit einer zunehmenden Benetzung der Elektrode mit Elektrolyt während der Zyklisierung begründet werden. Dadurch werden mehr Teile der Elektrode miteinander ionisch verknüpft. Das bedeutet eine Zunahme der an der Redoxreaktion beteiligten Fragmente, resultierend in einer höheren Kapazität. Die höhere Polarisierung im Vergleich zu der Verwendung von KE wird durch eine Li^+ -Diffusionslimitierung hervorgerufen^[31]. Lux et al. berichten ebenso über eine Kapazitätszunahme mit steigender Zyklenzahl von einer Graphit- bzw. einer LiFePO_4 -Elektrode unter Verwendung von 0,3 M Li TFSI // *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium TFSI als Elektrolyt. Während der Zyklisierung wird auch hier die Elektrode zunehmend mit dem hochviskosen Elektrolyten ($\eta_{\text{vis}} = 95 \text{ mPas}$) benetzt^[31, 227]. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Messung des Kontaktwinkels keinen Aufschluss über die Quantität der Benetzung der Mikrostruktur der Elektrode gibt.

Mit nachfolgenden Veränderungen der Elektrodenkonfiguration sollen mehr Rückschlüsse über die Elektrolytbenetzung der Elektrode gewonnen werden:

- 1) Verwendung von PVDF als Bindersystem,
- 2) Variation der Aktivmassenbeladung am Beispiel des Bindersystems PAA / Wasser-Ethanol (4:1, m , m).

Mit 1) soll herausgefunden werden, ob durch eine größere Anzahl von Makroporen im Vergleich zu der PAA-Elektrode tatsächlich eine bessere Benetzung erfolgt. Mittels 2) soll überprüft werden, ob die Benetzung in Abhängigkeit der Schichtdicke verändert wird. Die Bewertung erfolgt durch die elektrochemische Charakterisierung.

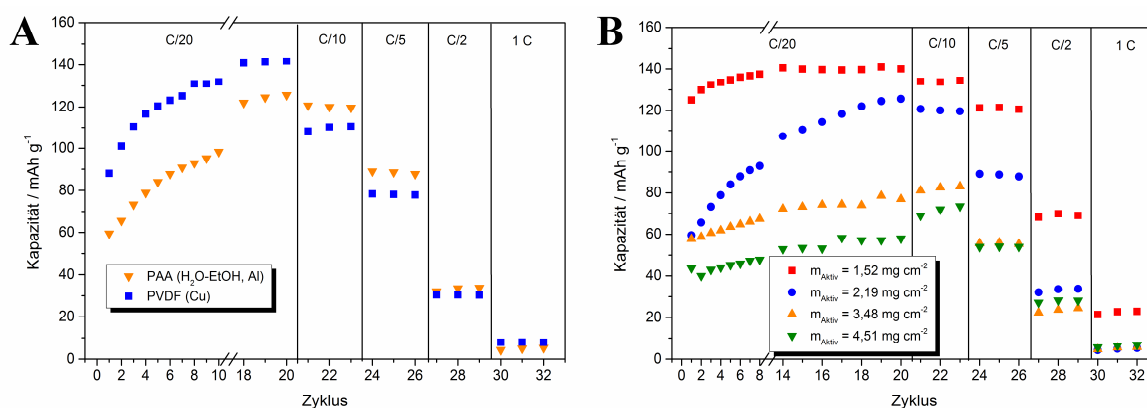


Abbildung 4-49: Entladekapazität von Li₄Ti₅O₁₂-Elektroden in Verbindung mit ILE als Elektrolyt in (A) Abhängigkeit des Bindersystems sowie (B) der Aktivmassenbeladung unter Verwendung von PAA / Wasser-Ethanol (4:1, m , m) als Binderlösung; für die PVDF-Elektrode dient Kupfer als Stromabnehmer, m bezieht sich auf die Masse

Abbildung 4-49 zeigt die Entladekapazität als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Bindersystems (A) sowie der Aktivmassenbeladung (B). Die PVDF-Elektrode weist im Vergleich zu der PAA-Elektrode im ersten Zyklus eine um 20 mAh·g⁻¹ höhere Kapazität auf (siehe Abbildung 4-49 A). Allerdings steigt die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl ebenso an, wobei nach 20 Zyklen eine Kapazität von ca. 140 mAh·g⁻¹ erreicht wird.

Die höhere Kapazität der PVDF-Elektrode wird mit einer besseren Benetzung erklärt (siehe Tabelle 4-21). Das bedeutet, dass eine höhere Verfügbarkeit an Makroporen tatsächlich die Elektrolytbenetzung begünstigt. Im Vergleich zu der Verwendung von KE ist die Kapazität dennoch um ca. 10 % geringer (siehe Abbildung 4-8). Das lässt darauf schließen,

dass besonders sehr kleine Poren nicht von ILE benetzt werden. Generell sinkt die Kapazität mit zunehmender C-Rate. Dieser Trend wird auf die geringe ionische Leitfähigkeit von ILE von weniger als $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ zurückgeführt, resultierend in einer Limitierung des Li^+ -Transfers^[31].

Abbildung 4-49 B zeigt den Einfluss der Aktivmassenbeladung auf die Kapazität bei unterschiedlichen C-Raten. Generell steigt die Kapazität mit abnehmender Beladung. Außerdem steigt die Kapazität der Elektrode mit der geringsten Beladung über die Zyklen am wenigsten an. Das lässt auf eine bessere Benetzung schließen. Eine höhere Beladung entspricht einer Erhöhung der Schichtdicke. Daraus lässt sich ableiten, dass zunächst die dem Elektrolyten zugewandten Fragmente benetzt werden. Es wird somit davon ausgegangen, dass der Elektrolyt die tiefer liegenden Bereiche der Elektroden mit einer dickeren Beschichtung nicht komplett durchdringt. Dieser Trend stimmt sehr gut mit den Resultaten von Lux et al. überein, die eine deutlich höhere Kapazität an einer dünnen Graphitelektrode als bei dem höher beladenen Analogon unter Verwendung von 0,3 M Li TFSI // *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidinium TFSI feststellen^[227].

Die Kapazität fällt auch hier mit steigender C-Rate deutlich ab. Dieser Trend ist bei einer hohen Beladung stärker ausgeprägt als bei einer geringen Beladung. Dieser Effekt wird durch die geringe ionische Leitfähigkeit von ILE hervorgerufen.

Insgesamt wird mit diesen Messungen gezeigt, dass sowohl 1) die Mikrostruktur als auch 2) die Beschichtungsstärke die Benetzung der Elektrode mit einem hochviskosen Elektrolyten beeinflusst.

Abbildung 4-50 A zeigt den Kapazitätsverlauf bei C/20 einer PAA- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode in Abhängigkeit des Elektrolyten. Durch die Zumischung von 10 m.-% KE zu ILE steigt die Kapazität innerhalb der ersten vier Zyklen geringfügig an. Wird ein Verhältnis von 80 m.-% ILE und 20 m.-% KE verwendet, wird ab dem ersten Zyklus eine Kapazität von $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ erreicht, die im Folgendem nicht weiter ansteigt. Das bedeutet, dass die Benetzung der Elektrode mit Elektrolyt durch die Zumischung von KE erheblich verbessert wird. Diese Beobachtung wird auf eine Verringerung der Viskosität zurückgeführt^[166]. Dennoch wird die Kapazität der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Halbzelle mit KE als Elektrolyt nicht erreicht. Daraus wird abgeleitet, dass sehr kleine Poren nicht benetzt werden.

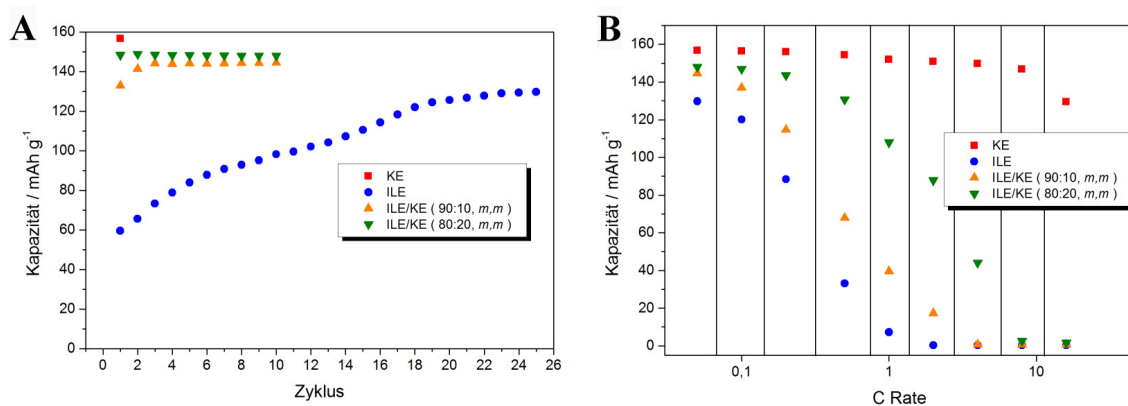


Abbildung 4-50: (A) Kapazitätsverlauf bei C/20, (B) Entladekapazität als Funktion der C-Rate von einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (Bindersystem: PAA (H_2O -Ethanol, 4:1, *m*, *m*, Aktivmassenbeladung: $2.2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) in Abhängigkeit des Elektrolyten; KE: 1 M LiPF_6 // EC / DMC, ILE: 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI, *m* bezieht sich auf die Masse

Abbildung 4-50 B zeigt die Entladekapazität einer PAA- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Elektrolyten. Mit zunehmendem Anteil an KE wird die Hochstromfähigkeit verbessert. Das bedeutet, dass die ionische Leitfähigkeit durch die Zumischung von KE zu ILE verbessert wird. Allerdings fällt die Kapazität ab 1 C gegenüber der Elektrode mit KE deutlich ab. Das deutet darauf hin, dass die ionische Leitfähigkeit dennoch geringer als bei KE ist, resultierend in einem limitierten Li^+ -Transfer.

Insgesamt wird der gleiche Trend auch in der Literatur festgestellt^[166, 228-230]. Das Ergebnis wird einerseits mit einer verbesserten ionischen Leitfähigkeit und andererseits mit einer besseren Elektrolytbefüllung der Meso- und vor allem der Mikroporen begründet.

In Summe wird das vom Elektrolyten ausgehende Gefahrenpotential von Lithium-Ionen-Batterien durch die Verwendung von 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI deutlich gesenkt (siehe Tabelle 4-20). Allerdings werden durch die hohe Viskosität des Elektrolyten die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden schlechter benetzt. Die geringe ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten führt zu einer Limitierung des Li^+ -Transfers. Das führt insgesamt zu einer geringeren Kapazität und zu einer Beeinträchtigung der Reaktionskinetik im Vergleich zu der Verwendung eines klassischen Elektrolyten. Durch die Zumischung von KE zu ILE wird die Benetzung jedoch verbessert und die ionische Leitfähigkeit erhöht, resultierend in einer Verbesserung des elektrochemischen Verhaltens. Die Ergebnisse aus der Literatur zeigen außerdem, dass durch derartige Elektrolytmischungen der Flamm-

punkt im Vergleich zu klassischen Elektrolyten deutlich erhöht werden kann, resultierend in einer hohen Sicherheit^[166, 226, 230].

4.4.4 Verwendung der ionischen Flüssigkeit als Elektrolyt in LiFePO_4 -Halbzellen

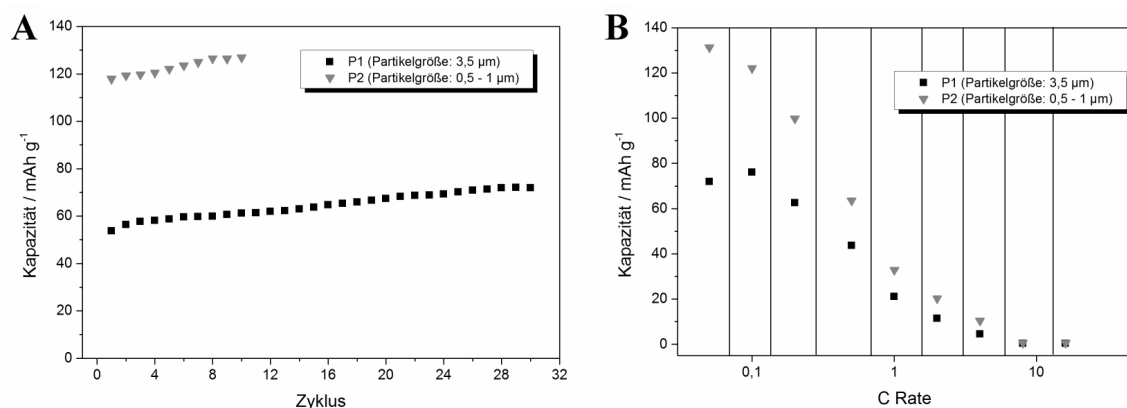


Abbildung 4-51: (A) Kapazitätsverlauf bei $C/20$, (B) Entladekapazität als Funktion der C-Rate von LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße, Elektrolyt: 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI

Abbildung 4-51 A zeigt den Kapazitätsverlauf bei $C/20$ von LiFePO_4 -Kathoden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße. Das Bindersystem ist PAA / H_2O -Ethanol (4:1, *m*, *m*) und die durchschnittliche Aktivmassenbeladung beträgt $1,7 - 2,0 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Das Aktivmaterial wurde nicht extra vorgetrocknet (siehe Kapitel 4.3.3). Generell weist die P2-Elektrode eine ca. doppelt so hohe Kapazität wie die P1-Elektrode auf. Das bedeutet, dass die P2-Elektrode besser mit dem Elektrolyten in Wechselwirkung tritt. Außerdem nimmt im Gegensatz zu den $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden die Kapazität mit zunehmender Zyklenzahl weniger deutlich zu.

Diese Beobachtung kann mit der Struktur der LiFePO_4 -Elektroden erklärt werden. Aufgrund der Verfügbarkeit von größeren Poren wird die P1-Elektrode besser mit dem Elektrolyten benetzt als die P2-Elektrode (siehe Tabelle 4-21). Daraus würde indes eine höhere Kapazität der P1-Elektrode resultieren. Allerdings wird das Gegenteil beobachtet. Jedoch wird durch die Verringerung der Primärpartikelgröße die Oberfläche vergrößert. Somit treten absolut mehr LiFePO_4 -Partikel mit dem Elektrolyten in Kontakt. Dadurch nehmen mehr Teile der Elektrode an der elektrochemischen Reaktion teil, resultierend in einer höheren Kapazität der P2-Elektrode. Die geringere Zunahme der Kapazität über die Zyklenzahl im Vergleich zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kann mit der Volumenänderung des Aktivmaterials begrün-

det werden. Im Vergleich zum $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist die Volumenänderung von LiFePO_4 während der Zyklierung um ca. 7 % größer^[58, 91, 215]. Durch diese Volumenänderung kann die Mikrostruktur der LiFePO_4 -Elektroden während der Zyklierung verändert werden. Es wird angenommen, dass während des ersten Ladevorganges größere Poren geschaffen werden, die sukzessive mit Elektrolyt gefüllt werden. Das führt zu einer guten Benetzung bereits im ersten Zyklus.

Abbildung 4-51 B zeigt die Entladekapazität LiFePO_4 -Kathoden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße als Funktion der C-Rate. Die Kapazität der P1-Elektrode sowie der P2-Elektrode fällt mit zunehmender C-Rate deutlich ab. Die Kapazität wird somit auch hier durch die ionische Leitfähigkeit von ILE begrenzt.

Analog zu den Untersuchungen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ wurde zu ILE ein spezifischer Anteil an KE (Verhältnis: 80 m.-% ILE und 20 m.-% KE) zugemischt. Die Entladekapazität ist als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Elektrolyten unter Verwendung von (A) LiFePO_4 P1 sowie (B) LiFePO_4 P2 in Abbildung 4-52 dargestellt. Die Entladekapazität wird generell durch die Zumischung von KE zu ILE erhöht. Allerdings fällt die Kapazität ab 1 C deutlich gegenüber der Verwendung von KE als Elektrolyt ab. Analog zu den Ergebnissen mit $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ als Aktivmaterial wird dieser Trend direkt mit der Viskosität und der ionischen Leitfähigkeit des Elektrolyten korreliert.

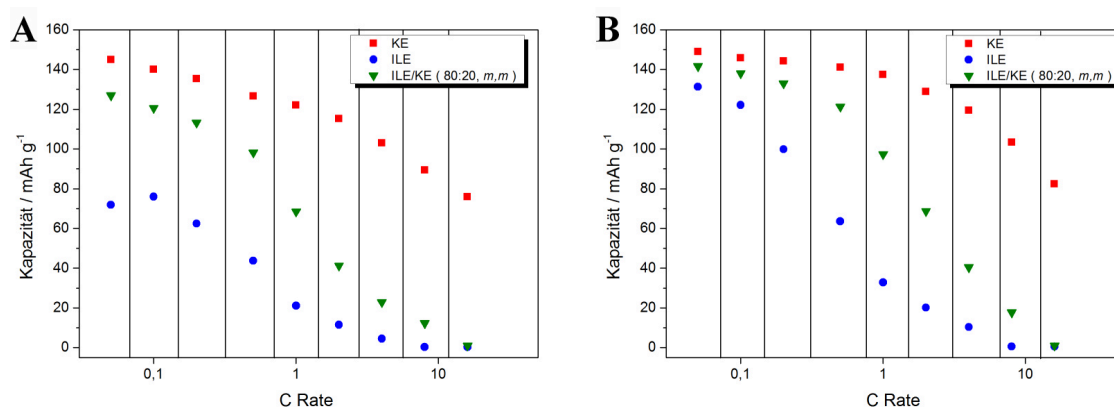


Abbildung 4-52: (A) Entladekapazität von LiFePO_4 P1 sowie (B) Entladekapazität von LiFePO_4 P2 als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Elektrolyten; KE: 1 M LiPF_6 // EC / DMC, ILE: 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI, *m* bezieht sich auf die Masse

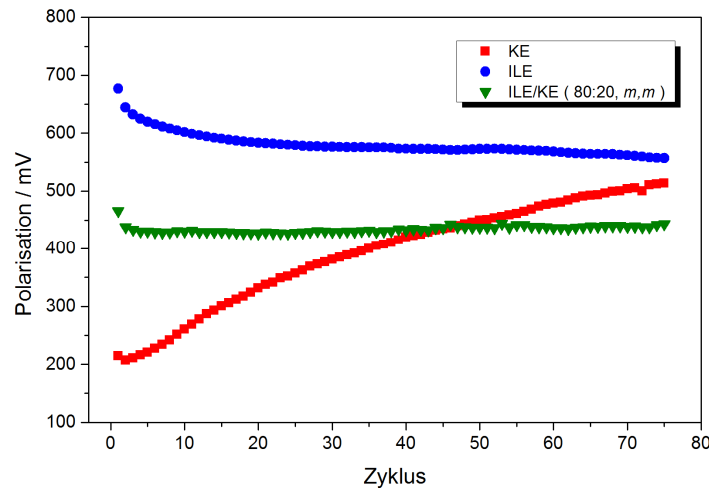


Abbildung 4-53: Verlauf der Polarisation bei 1 C von LiFePO_4 -Elektroden (P2) in Abhängigkeit des Elektrolyten; KE: 1 M LiPF_6 // EC / DMC, ILE: 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methylmorpholinium TFSI, *m* bezieht sich auf die Masse

Abbildung 4-53 zeigt die Polarisation bei 1 C von LiFePO_4 -Elektroden (P2, nicht vorge-trocknet, Bindersystem: PAA / H_2O -Ethanol (4:1, *m*, *m*)) in Abhängigkeit des Elektrolyten. Die Polarisation mit ILE fällt innerhalb der ersten 20 Zyklen etwas ab und bleibt dann konstant bei ca. 600 mV. Die Polarisation mit dem Elektrolytgemisch ist bei einem Wert von ca. 450 mV nahezu konstant. Die Polarisation mit KE steigt über die Zyklenzahl, wie bereits in Kapitel 4.3.3 diskutiert, an.

Die hohe Polarisation unter Verwendung von ILE kann auf die geringe ionische Leitfähigkeit zurückgeführt werden. Durch Zumischung von KE zu ILE wird der Li^+ -Transfer verbessert, resultierend in einer geringeren Polarisation. Aufgrund der Hydrolysebeständigkeit von Li TFSI wird die Bildung von HF inhibiert^[112]. Somit wird auch die Ausbildung von LiF an der Oberfläche des LiFePO_4 verhindert. Das deutet darauf hin, dass der Anstieg der Polarisation unter Verwendung von KE tatsächlich durch die Bildung von LiF an der LiFePO_4 -Oberfläche verursacht wird (siehe Kapitel 4.3.3).

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Struktur-Eigenschafts-Beziehung von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien am Beispiel des Anodenmaterials $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sowie des Kathodenmaterials LiFePO_4 im Detail untersucht. In der Literatur wird der Einfluss des Stromabnehmers, der Verdichtung oder des Bindersystems beschrieben. In dieser Arbeit wurden erstmalig diese drei Einflussfaktoren miteinander kombiniert. Somit konnte in Abhängigkeit dieser Faktoren der Zusammenhang zwischen dem elektrischen sowie dem ionischen Kontakt als Funktion der Elektrodenarchitektur aufgeklärt werden.

Kupfer- und Aluminiumfolie wurden im Gegensatz zu der in der Literatur bekannten, teuren Verfahren unter der Verwendung von potentiell umweltschädlichen Chemikalien mit einem kostengünstigen Siebdruckprozess kohlenstoffbeschichtet. Hierfür wurde eine elektrisch leitfähige Paste auf Wasserbasis mit Na-CMC als Binder verwendet. In dieser Arbeit konnte mittels ICP-OES und IR-Spektroskopie belegt werden, dass die natürliche Passivschicht des Aluminiums durch eine Oxihydroxidschicht unter der Verwendung von einer Na-CMC-Binderlösung substituiert wird. Außerdem wird die natürliche Passivschicht durch eine wässrige PAA-Lösung aufgelöst. Allerdings wird hierbei die Bildung einer Oxihydroxidschicht unterbunden und stattdessen ein Aluminium(III)-polyacrylatfilm auf der Metalloberfläche ausgebildet.

Der elektrische Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer beeinflusst deutlich die Reaktionskinetik und die Entladekapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden. Generell wird ein guter elektrischer Kontakt zwischen der $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Aktivmasse und Kupfer realisiert, resultierend in einem schnellen Elektronentransfer zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse. Außerdem werden jeweils hochstromfähige Anoden unter der Verwendung von Kupfer als Stromabnehmer erhalten.

Wird Aluminium als Stromabnehmer eingesetzt, werden in Abhängigkeit des Binders und der Vorbehandlung des Aluminiums unterschiedliche Effekte beobachtet. Der elektrische Kontakt zwischen der PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Aktivmasse und dem Stromabnehmer wird durch die Verwendung von kohlenstoffbeschichteten Aluminiumfolien im Vergleich zu unbehandeltem Aluminium erheblich verbessert. Dadurch wird eine hochstromfähige PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode realisiert.

Ebenso wird der elektrische Kontakt zwischen der Na-CMC- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Aktivmasse und dem Aluminium durch den Einsatz von kohlenstoffbeschichteten Aluminiumfolien gegenüber blanken Aluminiumfolien verbessert, resultierend in einem besseren Elektronentransfer zwischen dem Stromabnehmer und der Aktivmasse und in einer höheren Entladekapazität. Hierbei werden die Reaktionskinetik und die Entladekapazität durch die Dicke der Oxihydroxidschicht bestimmt. Die Oxihydroxidschicht von kohlenstoffbeschichteten Aluminium ist dünner als bei blankem Aluminium, weil die Metalloberfläche während der Elektrodenherstellung durch die Kohlenstoffbeschichtung vor der Aluminium-Wasser-Reaktion geschützt wird. Außerdem wird ein Unterschied des elektrochemischen Verhaltens von aus der Mitte und aus dem Rand ausgeschnittenen Proben in Verbindung mit dem Aluminiumstromabnehmer beobachtet. Es wird davon ausgegangen, dass in der Mitte der Elektrode der elektrische Kontakt zwischen Aluminium und der Aktivmasse schlechter ist als am Rand.

Bei der Verwendung von PAA als Binder wird der elektrische Kontakt zwischen der Aktivmasse und dem Stromabnehmer durch die Vorbehandlung des Aluminiums nicht maßgeblich beeinflusst. Allerdings wirkt sich das Lösungsmittelsystem der Binderlösung auf den elektrischen Kontakt aus. Wird Wasser statt einem Wasser-Ethanol-Gemisch verwendet, wird die natürliche Passivschicht effektiver zerstört, resultierend in einer geringeren Polarisation und einer höheren Entladekapazität.

Außerdem wurde der Einfluss des Verdichtens auf die Elektrodenstruktur und auf das elektrochemische Verhalten untersucht. Durch das Verdichten mit einem hohen Pressdruck von 7,4 kbar wird die Hochstromfähigkeit der PVDF-Anoden verbessert. Dabei wird vorwiegend der elektrische Kontakt der Aktivmasse zum Stromabnehmer verbessert. Die Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Beschichtung hat hierbei einen weniger starken Einfluss. Eine starke Verdichtung von Na-CMC-Anoden führt indes zu einer Verringerung der Kapazität, weil dadurch der Li^+ -Transfer beeinträchtigt wird. Das Verdichten hat aufgrund der mechanischen Stabilität des PAA keinen Einfluss auf die Mikrostruktur und das elektrochemische Verhalten von PAA- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden. In Summe müssen somit wasserbasierte Elektroden im Vergleich zu den PVDF-Elektroden nicht verdichtet werden, resultierend in geringeren Produktionskosten.

Insgesamt kann durch die Substitution des teuren sowie schweren Kupfers durch Aluminiumstromabnehmer einerseits die Energiedichte von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden erhöht und andererseits die Kosten gesenkt werden. Außerdem können durch das Ersetzen des Bindersystems PVDF / NMP durch ein wasserbasiertes Bindersystem die Kosten reduziert und die Umweltverträglichkeit erhöht werden. Hierbei eignet sich besonders Na-CMC als Binder, weil im Vergleich zu PAA eine bessere Hochstromfähigkeit erzielt wird. Dieser Effekt wird auf die porösere Mikrostruktur zurückgeführt. Allerdings muss in Analogie zu der Verwendung des PVDF-Binders das Aluminium kohlenstoffbeschichtet werden. Auf eine Vorbehandlung des Aluminiums kann indes verzichtet werden, wenn PAA als Binder für die Aktivmasse eingesetzt wird.

Ähnliche Schlussfolgerungen können für LiFePO_4 -Elektroden gezogen werden. Zur Erhöhung der Umweltverträglichkeit sowie zur Senkung der Kosten kann der PVDF-Binder durch die in Wasser löslichen Polymere PAA oder Na-CMC ersetzt werden. Auf eine Verdichtung von PAA- LiFePO_4 -Elektroden kann verzichtet werden, sodass dieser Binder prädestiniert für industrielle, umweltfreundliche und kostengünstige LiFePO_4 -Elektroden ist.

Außerdem konnte anhand von kommerziell verfügbarem LiFePO_4 gezeigt werden, dass die Kapazität durch die Verringerung der Primärpartikelgröße erhöht wird. Die Elektrode mit dem in dieser Arbeit eingesetzten, nanoskaligen LiFePO_4 weist Agglomerate auf. Die Agglomerate führen zu einem schlechten elektrischen sowie ionischen Kontakt, resultierend in einer geringeren Kapazität im Vergleich zu den Elektroden, die mit kommerziell verfügbarem LiFePO_4 hergestellt wurden.

Allerdings steigt mit abnehmender Partikelgröße des LiFePO_4 die Empfindlichkeit gegenüber der Wasseraufnahme und Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten. Die elektrochemischen Messungen deuten darauf hin, dass das Wasser mit dem Leitsalz LiPF_6 reagiert. Es wird LiF an der Oberfläche des LiFePO_4 gebildet. LiF beeinträchtigt den Li^+ -Transfer, resultierend in einer geringeren Hochstromfähigkeit und einer ansteigenden Polarisierung während der Zyklisierung. Das bedeutet, dass ein LiFePO_4 -Pulver mit einem Partikeldurchmesser von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ vor der in dieser Arbeit beschriebenen Herstellung der Elektroden getrocknet werden muss. Außerdem wird durch die Verringerung des Ladeschlusspotentials eine höhere Kapazität erreicht. Das deutet darauf hin, dass dadurch die Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten reduziert werden.

Einen weiteren Aspekt dieser Arbeit stellte die Evaluierung von 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldimorpholinium TFSI als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien dar. Im Vergleich zu dem klassischen Elektrolyten wird das Gefahrenpotential durch Erhöhung des Flammpunktes reduziert. Allerdings beeinträchtigen die hohe Viskosität sowie die geringe ionische Leitfähigkeit die Benetzung sowie das elektrochemische Verhalten von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - bzw. von LiFePO_4 -Elektroden. Das bedeutet, dass der Elektrolyt auf Basis der reinen ionischen Flüssigkeit nicht geeignet ist für die Anwendung in Lithium-Ionen-Batterien. Allerdings sind Mischungen von klassischen Elektrolyten und einer ionischen Flüssigkeit eine vielversprechende Alternative, um einerseits die Sicherheit im Vergleich zu klassischen Elektrolyten zu erhöhen und andererseits das elektrochemische Verhalten im Vergleich zu Elektrolyten auf Basis einer reinen ionischen Flüssigkeit zu verbessern. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass durch die Zumischung des klassischen Elektrolyten zu 0,5 M Li TFSI // *N*-Methoxyethyl-*N*-methyldimorpholinium TFSI im Masseverhältnis von 1:4 die Benetzung verbessert und die Entladekapazität der untersuchten Elektroden erhöht wird.

6. Ausblick

Um abschließend bewerten zu können, inwiefern der teure sowie toxische PVDF-Binder durch wasserbasierte Bindersysteme für LiFePO_4 - sowie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden ersetzt werden kann, sind Langzeituntersuchungen notwendig. Ebenso muss die Langzeitstabilität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit einem Aluminiumstromabnehmer untersucht werden.

Um das unterschiedliche elektrochemische Verhalten von LTO-Na-CMC-Elektroden aus dem Rand- bzw. dem Mittelbereich zu erklären, sind weitere Studien notwendig, beispielsweise die quantitative Erfassung der Dicke der Oxihydroxidschicht von Elektroden aus der Mitte und aus dem Rand. Ferner kann die Trocknung dieser Elektroden näher untersucht werden, um ein unterschiedliches elektrochemisches Verhalten in Abhängigkeit des gewählten Bereiches der Elektrode zu vermeiden.

Die Querbeziehung des Einflusses des Verdichtens von LiFePO_4 -Na-CMC-Elektroden in Abhängigkeit vom Wasser-Ethanol-Verhältnis konnte in dieser Arbeit nicht vollständig aufgeklärt werden. Hierfür sind detaillierte Analysen notwendig. Außerdem kann untersucht werden, ob durch die Verwendung eines agglomeratfreien LiFePO_4 -Nanomaterials das elektrochemische Verhalten von LiFePO_4 -Elektroden verbessert werden kann.

Darüber hinaus sind intensivere Forschungsarbeiten hinsichtlich von Elektrolytmischungen auf der Basis von klassischen Elektrolyten und ionischen Flüssigkeiten notwendig. Zur Verbesserung der Benetzung der Elektroden, der ionischen Leitfähigkeit und somit der Kapazität muss ein hoher Anteil des klassischen Elektrolyten zugemischt werden. Andererseits soll die Sicherheit im Vergleich zu klassischen Elektrolyten deutlich erhöht werden. Das bedeutet, dass der Anteil des klassischen Elektrolyten nicht zu hoch sein darf. Eine systematische Untersuchung des Verhältnisses zwischen dem klassischen Elektrolyten und der ionischen Flüssigkeit kann ein Aufschluss über die physikochemischen und elektrochemischen Eigenschaften als Elektrolyt geben. Darüber hinaus können die niedrigsiedenden, linearen Carbonate des klassischen Elektrolyten durch das höhersiedende γ -Butyrolacton als Lösungsmittel ersetzt werden, um den Flammpunkt von derartigen Elektrolytmischungen zu erhöhen.

7. Literaturverzeichnis

- [1] T. A. Boden, G. Marland, R. J. Andres, *Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions*, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn, U.S.A., **2013**.
- [2] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **12** (5), **2008**, 1221–1250.
- [3] W. Zhou, C. Lou, Z. Li, L. Lu, H. Yang, *Appl. Energ.*, **87** (2), **2010**, 380–389.
- [4] K. Divya, J. Østergaard, *Electr. Pow. Syst. Res.*, **79** (4), **2009**, 511–520.
- [5] F. T. Wagner, B. Lakshmanan, M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (14), **2010**, 2204–2219.
- [6] I. Hadjipaschalis, A. Poullikas, V. Efthimiou, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **13** (6-7), **2009**, 1513–1522.
- [7] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, *Prog. Nat. Sci.*, **19** (3), **2009**, 291–312.
- [8] D. Antiohos, M. Romano, J. Chen, J. M. in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites* (Ed.: S. Suzuki), InTech, **2013**.
- [9] P. J. Hall, E. J. Bain, *Energ. Policy*, **36** (12), **2008**, 4352–4355.
- [10] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature*, **451** (7179), **2008**, 652–657.
- [11] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (6861), **2001**, 359–367.
- [12] A. K. Shukla, T. Prem Kumar, *Curr. Sci. India*, **94** (3), **2008**, 314–331.
- [13] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104** (10), **2004**, 4419–4462.
- [14] P. Trechow, "Lithium-Ionen-Akkus bringen Bewegung in den Automobilmarkt", VDI Nachrichten (Ed.), Kann gefunden werden unter: <http://www.ingenieur.de/Themen/Elektromobilitaet/Lithium-Ionen-Akkus-bringen-Bewegung-in-Automobilmarkt>, (29.06.), **2012**.
- [15] J. Molenda, M. Mole in *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses* (Ed.: J. Cuppoletti), InTech, **2011**.
- [16] M. Yang, J. Hou, *Membranes*, **2** (4), **2012**, 367–383.
- [17] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim [u.a.], **1987**.
- [18] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim [u.a.], **1998**.
- [19] Michaela Memm, *Dissertation*, Universität Ulm, Ulm, **2012**.
- [20] M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.*, **104** (10), **2004**, 4245–4270.
- [21] P. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *J. Power Sources*, **155** (2), **2006**, 401–414.

-
- [22] J. Chen, *Materials*, 6 (1), **2013**, 156–183.
- [23] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudouin, J. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, P. Notten, *Journal of Power Sources*, 81-82, **1999**, 918–921.
- [24] A. Hérold, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 187, **1955**, 999.
- [25] R. Yazami, P. Touzain, *J. Power Sources*, 9 (3), **1983**, 365–371.
- [26] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Sol. Cells*, 9, **1990**, 209.
- [27] B. Scrosati, *Electrochimica Acta*, 45 (15-16), **2000**, 2461–2466.
- [28] H. Buqa, R. I. R. Blyth, P. Golob, B. Evers, I. Schneider, M. V. Santis Alvarez, F. Hofer, F. P. Netzer, M. G. Ramsey, M. Winter et al., *Ionics*, 6 (3-4), **2000**, 172–179.
- [29] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.*, 37 (8), **2002**, 1475–1489.
- [30] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, 10 (10), **1998**, 725–763.
- [31] S. Lux, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Münster, **2011**.
- [32] A. Manthiram, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (3), **2011**, 176–184.
- [33] M. Winter, J. O. Besenhard, *Chem. Unserer Zeit*, 33 (6), **1999**, 320–332.
- [34] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [35] S.-c. Kinoshita, M. Kotato, Y. Sakata, M. Ue, Y. Watanabe, H. Morimoto, S.-i. Tobishima, *J. Power Sources*, 183 (2), **2008**, 755–760.
- [36] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, *J. Power Sources*, 187 (2), **2009**, 575–580.
- [37] A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (10), **1971**, 1547.
- [38] P. Liu, N. Sridhar, Y.-W. Zhang, *J. Appl. Phys.*, 112 (9), **2012**, 93507.
- [39] W. Liang, H. Yang, F. Fan, Y. Liu, X. H. Liu, J. Y. Huang, T. Zhu, S. Zhang, *ACS Nano*, 7 (4), **2013**, 3427–3433.
- [40] J. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (11), **1999**, 4009.
- [41] C.-M. Park, K.-J. Jeon, *Chem. Commun.*, 47 (7), **2011**, 2122.
- [42] S. P. Kuksenko, *Russ. J. Electrochem.*, 49 (1), **2013**, 67–75.
- [43] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nature Nanotech.*, 3 (1), **2007**, 31–35.
- [44] X. He, W. Pu, L. Wang, J. Ren, C. Jiang, C. Wan, *Electrochimica Acta*, 52 (11), **2007**, 3651–3653.
- [45] Z. Tan, Z. Sun, H. Wang, Q. Guo, D. Su, *J. Mater. Chem. A*, 1 (33), **2013**, 9462.

- [46] W. Xing, X. Wang, L. Song, S. Li, C. Chen, Y. Hu, *Mater. Chem. Phys.*, **140** (2-3), **2013**, 441–446.
- [47] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47** (16), **2008**, 2930–2946.
- [48] S. Yoon, C.-M. Park, H.-J. Sohn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** (4), **2008**, A42.
- [49] M. Yoshio, T. Tsumura, N. Dimov, *J. Power Sources*, **146** (1-2), **2005**, 10–14.
- [50] S. Wang, J. Zhang, C. Chen, *J. Power Sources*, **195** (16), **2010**, 5379–5381.
- [51] J. Chen, F. Cheng, *Acc. Chem. Res.*, **42** (6), **2009**, 713–723.
- [52] A. K. Rai, J. Gim, L. T. Anh, J. Kim, *Electrochimica Acta*, **100**, **2013**, 63–71.
- [53] J. Hou, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore, B. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (34), **2011**, 15384.
- [54] A. Varzi, C. Täubert, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Kreis, W. Schütz, *J. Power Sources*, **196** (6), **2011**, 3303–3309.
- [55] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon*, **40** (10), **2002**, 1775–1787.
- [56] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H.-s. Zhou, T. Kudo, I. Honma, *Nano Lett.*, **8** (8), **2008**, 2277–2282.
- [57] T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (5), **1995**, 1431.
- [58] E. M. Sorensen, S. J. Barry, H.-K. Jung, J. M. Rondinelli, J. T. Vaughey, K. R. Poeppelmeier, *Chem. Mater.*, **18** (2), **2006**, 482–489.
- [59] W. Fang, X. Cheng, P. Zuo, Y. Ma, G. Yin, *Electrochim. Acta*, **93**, **2013**, 173–178.
- [60] T. Yuan, R. Cai, P. Gu, Z. Shao, *J. Power Sources*, **195** (9), **2010**, 2883–2887.
- [61] K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsushima, H. Majima, *J. Power Sources*, **117** (1-2), **2003**, 131–136.
- [62] Y. Yin, S. Li, Z. Cao, H. Yue, X. Ding, S. Yang, *Solid State Ionics*, **241**, **2013**, 1–4.
- [63] H.-K. Kim, S.-M. Bak, K.-B. Kim, *Electrochem. Commun.*, **12** (12), **2010**, 1768–1771.
- [64] D. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, D. He, *Ceram. Int.*, **39** (5), **2013**, 5145–5149.
- [65] W. Xu, X. Chen, W. Wang, D. Choi, F. Ding, J. Zheng, Z. Nie, Y. J. Choi, J.-G. Zhang, Z. G. Yang, *J. Power Sources*, **236**, **2013**, 169–174.
- [66] A. Kannan, A. Manthiram, *J. Power Sources*, **159** (2), **2006**, 1405–1408.
- [67] C. Feng, S. Chew, Z. Guo, J. Wang, H. Liu, *J. Power Sources*, **174** (2), **2007**, 1095–1099.
- [68] Y. Feng, Y. Li, F. Hou, *J. Power Sources*, **187** (1), **2009**, 224–228.
- [69] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **15** (6), **1980**, 783–789.

-
- [70] J. B. Goodenough, *J. Solid State Electrochem.*, **16** (6), **2012**, 2019–2029.
- [71] J.-T. Lee, Y.-J. Chu, X.-W. Peng, F.-M. Wang, C.-R. Yang, C.-C. Li, *J. Power Sources*, **173** (2), **2007**, 985–989.
- [72] T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (11), **1994**, 2972.
- [73] G. Amatucci, *Solid State Ionics*, **83** (1-2), **1996**, 167–173.
- [74] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y. Cohen, H.-J. Kim, M. Schmidt, *Electrochim. Acta*, **47** (27), **2002**, 4291–4306.
- [75] H. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (2), **1999**, 473.
- [76] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, **22** (3), **2010**, 691–714.
- [77] J. W. Fergus, *J. Power Sources*, **195** (4), **2010**, 939–954.
- [78] A. R. Armstrong, P. G. Bruce, *Nature*, **381** (6582), **1996**, 499–500.
- [79] E. M. Jin, B. Jin, Y.-S. Jeon, K.-H. Park, H.-B. Gu, *J. Power Sources*, **189** (1), **2009**, 620–623.
- [80] N. Kamarulzaman, R. Yusoff, N. Kamarudin, N. Shaari, N. Abdul Aziz, M. Bustam, N. Blagojevic, M. Elcombe, M. Blackford, M. Avdeev et al., *J. Power Sources*, **188** (1), **2009**, 274–280.
- [81] M. M. Thackeray, *Prog. in Solid State Chem.*, **25** (1-2), **1997**, 1–71.
- [82] M. Yonemura, A. Yamada, H. Kobayashi, M. Tabuchi, T. Kamiyama, Y. Kawamoto, R. Kanno, *J. Mater. Chem.*, **14** (13), **2004**, 1948–1958.
- [83] I. Saadoune, M. Ménétrier, C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **7** (12), **1997**, 2505–2511.
- [84] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann, C. Demlas, *Solid State Ionics*, **90** (1-4), **1996**, 83–90.
- [85] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104** (10), **2004**, 4271–4302.
- [86] J.-H. Ju, Y.-M. Chung, Y.-R. Bak, M.-J. Hwang, K.-S. Ryu, *Surf. Rev. Lett.*, **17** (01), **2010**, 51–58.
- [87] J.-M. Kim, H.-T. Chung, *Electrochim. Acta*, **49** (6), **2004**, 937–944.
- [88] K. Shaju, G. Subba Rao, B. Chowdari, *Electrochim. Acta*, **48** (2), **2002**, 145–151.
- [89] C.-f. Zhang, P. Yang, X. Dai, X. Xiong, J. Zhan, Y.-l. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19** (3), **2009**, 635–641.
- [90] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121**, **2003**, 171–174.
- [91] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (4), **1997**, 1188–1194.
- [92] M.-R. Yang, W.-h. Ke, S.-h. Wu, *J. Power Sources*, **165** (2), **2007**, 646–650.

- [93] L. Dimesso, C. Spanheimer, S. Jacke, W. Jaegermann, *J. Power Sources*, **196** (16), **2011**, 6729–6734.
- [94] N. Kalaiselvi, A. Manthiram, *J. Power Sources*, **195** (9), **2010**, 2894–2899.
- [95] S. J. Kwon, C. W. Kim, W. T. Jeong, K. S. Lee, *J. Power Sources*, **137** (1), **2004**, 93–99.
- [96] K. T. Lee, K. S. Lee, *J. Power Sources*, **189** (1), **2009**, 435–439.
- [97] J. Liu, G. Yang, X. Zhang, J. Wang, R. Wang, *J. Power Sources*, **197**, **2012**, 253–259.
- [98] W. Peng, L. Jiao, H. Gao, Z. Qi, Q. Wang, H. Du, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, *J. Power Sources*, **196** (5), **2011**, 2841–2847.
- [99] G. Wang, Y. Cheng, M. Yan, Z. Jiang, *J. Solid State Electrochem.*, **11** (4), **2007**, 457–462.
- [100] Y. Wang, B. Sun, J. Park, W.-S. Kim, H.-S. Kim, G. Wang, *J. Alloy. Compd.*, **509** (3), **2011**, 1040–1044.
- [101] L. Chen, Y.-Q. Yuan, X. Feng, M.-W. Li, *J. Power Sources*, **214**, **2012**, 344–350.
- [102] J. Kim, D.-H. Seo, S.-W. Kim, Y.-U. Park, K. Kang, *Chem. Commun.*, **46** (8), **2010**, 1305.
- [103] G. Kobayashi, A. Yamada, S.-i. Nishimura, R. Kanno, Y. Kobayashi, S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, *J. Power Sources*, **189** (1), **2009**, 397–401.
- [104] T. Nedoseykina, M. G. Kim, S.-A. Park, H.-S. Kim, S.-B. Kim, J. Cho, Y. Lee, *Electrochim. Acta*, **55** (28), **2010**, 8876–8882.
- [105] S.-M. Oh, H.-G. Jung, C. S. Yoon, S.-T. Myung, Z. Chen, K. Amine, Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, **196** (16), **2011**, 6924–6928.
- [106] Z.-H. Wang, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, Y.-H. Huang, *J. Alloy. Compd.*, **532**, **2012**, 25–30.
- [107] Q.-Q. Zou, G.-N. Zhu, Y.-Y. Xia, *J. Power Sources*, **206**, **2012**, 222–229.
- [108] M. Winter, *Introduction into Li-Ion battery materials*, Essen (Kraftwerk Batterie 2009), **2009**.
- [109] C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe, *J. Power Sources*, **68** (2), **1997**, 301–303.
- [110] S.-T. Myung, Y. Sasaki, S. Sakurada, Y.-K. Sun, H. Yashiro, *Electrochim. Acta*, **55** (1), **2009**, 288–297.
- [111] D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (4), **1989**, 906.
- [112] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, Y.-K. Sun, *J. Mater. Chem.*, **21** (27), **2011**, 9891.
- [113] K. Kanamura, *J. Power Sources*, **81-82**, **1999**, 123–129.
- [114] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *Electrochim. Acta*, **47** (17), **2002**, 2787–2793.
- [115] S. Zhang, T. Jow, *J. Power Sources*, **109** (2), **2002**, 458–464.

-
- [116] H.-C. Wu, E. Lee, N.-L. Wu, T. R. Jow, *J. Power Sources*, **197**, **2012**, 301–304.
- [117] K. Striebel, J. Shim, A. Sierra, H. Yang, X. Song, R. Kostecki, K. McCarthy, *J. Power Sources*, **146** (1-2), **2005**, 33–38.
- [118] H.-C. Wu, Y.-P. Lin, E. Lee, W.-T. Lin, J.-K. Hu, H.-C. Chen, N.-L. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, **117** (1), **2009**, 294–300.
- [119] H.-C. Wu, H.-C. Wu, E. Lee, N.-L. Wu, *Electrochem. Commun.*, **12** (3), **2010**, 488–491.
- [120] Y. Liu, K. Huang, Y. Fan, Q. Zhang, F. Sun, T. Gao, L. Yang, J. Zhong, *Electrochim. Acta*, **88**, **2013**, 766–771.
- [121] J. Xia, Z. Liu, D. Li, Z. Lu, S. Zhou, *Rare Metals*, **30** (S1), **2011**, 48–51.
- [122] D. Reyter, S. Rousselot, D. Mazouzi, M. Gauthier, P. Moreau, B. Lestriez, D. Guyomard, L. Roué, *J. Power Sources*, **239**, **2013**, 308–314.
- [123] S. Lee, E.-S. Oh, *J. Power Sources*, **244**, **2013**, 721–725.
- [124] M. Gaberscek, J. Jamnik, *Solid State Ionics*, **177** (26-32), **2006**, 2647–2651.
- [125] J.-M. Tarascon, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **368** (1923), **2010**, 3227–3241.
- [126] G.-W. Lee, J. H. Ryu, W. Han, K. H. Ahn, S. M. Oh, *J. Power Sources*, **195** (18), **2010**, 6049–6054.
- [127] S. F. Lux, F. Schappacher, A. Balducci, S. Passerini, M. Winter, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (3), **2010**, A320.
- [128] S.-L. Chou, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *J. Phys. Chem. C*, **115** (32), **2011**, 16220–16227.
- [129] G. Kim, S. Jeong, M. Joost, E. Rocca, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *J. Power Sources*, **196** (4), **2011**, 2187–2194.
- [130] M. Mancini, F. Nobili, R. Tossici, M. Wohlfahrt-Mehrens, R. Marassi, *J. Power Sources*, **196** (22), **2011**, 9665–9671.
- [131] A. Moretti, G.-T. Kim, D. Bresser, K. Renger, E. Paillard, R. Marassi, M. Winter, S. Passerini, *J. Power Sources*, **221**, **2013**, 419–426.
- [132] J. Xu, S.-L. Chou, Q.-f. Gu, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *J. Power Sources*, **225**, **2013**, 172–178.
- [133] Z. Cai, Y. Liang, W. Li, L. Xing, Y. Liao, *J. Power Sources*, **189** (1), **2009**, 547–551.
- [134] E. Pohjalainen, S. Räsänen, M. Jokinen, K. Yliniemi, D. A. Worsley, J. Kuusivaara, J. Juurikivi, R. Ekqvist, T. Kallio, M. Karppinen, *J. Power Sources*, **226**, **2013**, 134–139.
- [135] A. Guerfi, M. Kaneko, M. Petitclerc, M. Mori, K. Zaghib, *J. Power Sources*, **163** (2), **2007**, 1047–1052.
- [136] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (11), **2010**, 3004–3010.

- [137] H. Zheng, L. Tan, G. Liu, X. Song, V. S. Battaglia, *J. Power Sources*, 208, **2012**, 52–57.
- [138] Y.-H. Chen, C.-W. Wang, X. Zhang, A. Sastry, *J. Power Sources*, 195 (9), **2010**, 2851–2862.
- [139] W. Lu, A. Jansen, D. Dees, G. Henriksen, *J. Mater. Res.*, 25 (08), **2010**, 1656–1660.
- [140] H. Y. Tran, G. Greco, C. Täubert, M. Wohlfahrt-Mehrens, W. Haselrieder, A. Kwade, *J. Power Sources*, 210, **2012**, 276–285.
- [141] J. Gnanaraj, Y. S. Cohen, M. Levi, D. Aurbach, *J. Electroanal. Chem.*, 516 (1-2), **2001**, 89–102.
- [142] F. B. Dias, L. Plomp, J. B. Veldhuis, *J. Power Sources*, 88 (2), **2000**, 169–191.
- [143] A. Manuel Stephan, *Eur. Polym. J.*, 42 (1), **2006**, 21–42.
- [144] G. Appetecchi, J. Hassoun, B. Scrosati, F. Croce, F. Cassel, M. Salomon, *J. Power Sources*, 124 (1), **2003**, 246–253.
- [145] Y.-K. Sun, S.-H. Jin, *J. Mater. Chem.*, 8 (11), **1998**, 2399–2404.
- [146] Annette Reiche, *Habilitationsschrift*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2001**.
- [147] K. Xu, *Chem. Rev.*, 104 (10), **2004**, 4303–4418.
- [148] H.-L. Zhang, C.-H. Sun, F. Li, C. Liu, J. Tan, H.-M. Cheng, *J. Phys. Chem. C*, 111 (12), **2007**, 4740–4748.
- [149] R. Oesten, *Solid State Ionics*, 148 (3-4), **2002**, 391–397.
- [150] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, 112 (21), **2000**, 3926–3945.
- [151] A. Farnicola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, H. Ohno, *J. Power Sources*, 174 (1), **2007**, 342–348.
- [152] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.*, 108 (7), **2008**, 2238–2264.
- [153] A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *J. Power Sources*, 194 (2), **2009**, 601–609.
- [154] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *J. Power Sources*, 195 (24), **2010**, 7904–7929.
- [155] K. Hayashi, Y. Nemoto, K. Akuto, Y. Sakurai, *J. Power Sources*, 146 (1-2), **2005**, 689–692.
- [156] A. Guerfi, S. Duchesne, Y. Kobayashi, A. Vijh, K. Zaghib, *J. Power Sources*, 175 (2), **2008**, 866–873.
- [157] C. S. Stefan, D. Lemordant, B. Claude-Montigny, D. Violleau, *J. Power Sources*, 189 (2), **2009**, 1174–1178.
- [158] J. Schultze, M. Lohrengel, *Electrochim. Acta*, 45 (15-16), **2000**, 2499–2513.

-
- [159] S.-H. Yeon, K.-S. Kim, S. Choi, H. Lee, H. S. Kim, H. Kim, *Electrochim. Acta*, **50** (27), **2005**, 5399–5407.
- [160] K.-S. Kim, S.-Y. Park, S.-H. Yeon, H. Lee, *Electrochim. Acta*, **50** (28), **2005**, 5673–5678.
- [161] S. Choi, K.-S. Kim, J.-H. Cha, H. Lee, J. S. Oh, B.-B. Lee, *Korean J. Chem. Eng.*, **23** (5), **2006**, 795–799.
- [162] C. Brigouleix, M. Anouti, J. Jacquemin, M. Caillon-Caravanier, H. Galiano, D. Lemordant, *J. Phys. Chem. B*, **114** (5), **2010**, 1757–1766.
- [163] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, S. Protti, S. Lazzaroni, M. Fagnoni, A. Albini, *J. Power Sources*, **194** (1), **2009**, 45–50.
- [164] M. Galinski, I. Stepniak, *J. Appl. Electrochem.*, **39** (10), **2009**, 1949–1953.
- [165] G. Poon, A. Parasuraman, T. M. Lim, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta*, **107**, **2013**, 388–396.
- [166] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijh, K. Zaghib, *J. Power Sources*, **195** (3), **2010**, 845–852.
- [167] N. Hamid, S. Wennig, S. Hardt, A. Heinzel, C. Schulz, H. Wiggers, *J. Power Sources*, **216**, **2012**, 76–83.
- [168] K. M. Kim, W. S. Jeon, I. J. Chung, S. H. Chang, *J. Power Sources*, **83**, **1999**, 108–113.
- [169] S. L. Flegler, J. W. Heckman, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie. Grundlagen, Methoden, Anwendungen*, Spektrum, Akad. Verl, Heidelberg [u.a.], **1995**.
- [170] M. Gu, *Principles of three-dimensional imaging in confocal microscopes*, World Scientific, Singapore [u.a.], **1996**.
- [171] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie I*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [172] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie ; mit 88 Tabellen*, Springer, Berlin [u.a.], **2002**.
- [173] J. Heinze, *Angew. Chem.*, **96** (11), **1984**, 823–840.
- [174] K. Fischer, *Angew. Chem.*, **48** (26), **1935**, 394–396.
- [175] K. Schöffski, *Chem. Unserer Zeit*, **34** (3), **2000**, 170–175.
- [176] W. Fresenius, F. J. Bibo, *Water analysis. A practical guide to physico-chemical, chemical and microbiological water examination and quality assurance*, Springer [u.a.], Berlin [u.a.], **1988**.
- [177] J. Nölte, *ICP-Emissionsspektrometrie für Praktiker. Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [178] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie. Eine Einführung*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

- [179] G. Vazquez, E. Alvarez, J. M. Navaza, *J. Chem. Eng. Data*, **40** (3), **1995**, 611–614.
- [180] W. Vedder, D. A. Vermilyea, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, **1969**, 561–585.
- [181] B. Müller, M. Gampper, *Mater. Corros.*, **45** (5), **1994**, 272–277.
- [182] B. Müller, T. Schmelich, *Mater. Corros.*, **45** (12), **1994**, 637–640.
- [183] M. A. Amin, S. S. A. El-Rehim, E. E. El-Sherbini, O. A. Hazzazi, M. N. Abbas, *Corrosion Sci.*, **51** (3), **2009**, 658–667.
- [184] Ansyco GmbH, "*IR-Spektrensammlung von Gasen*", Kann gefunden werden unter: <http://www.ansyco.de/CMS/frontend/index.php?idcatside=124&show=68>, **2014**.
- [185] J. T. Klopogge, H. D. Ruan, R. L. Frost, *J. Mater. Sci.*, **37** (6), **2002**, 1121–1129.
- [186] AIST (Japan), "*Spectral Database for Organic Compounds, (Datenbank für IR Spektren)*", Kann gefunden werden unter: http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, **2014**.
- [187] D. Biswal, R. Singh, *Carbohydr. Polym.*, **57** (4), **2004**, 379–387.
- [188] J. Dong, Y. Ozaki, K. Nakashima, *Macromolecules*, **30** (4), **1997**, 1111–1117.
- [189] L. J. Ward, W. C. E. Schofield, J. P. S. Badyal, A. J. Goodwin, P. J. Merlin, *Chem. Mater.*, **15** (7), **2003**, 1466–1469.
- [190] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochim. Acta*, **50** (2-3), **2004**, 247–254.
- [191] Y. P. Wu, C. Jiang, C. Wan, R. Holze, *J. Power Sources*, **112** (1), **2002**, 255–260.
- [192] L. J. Fu, H. P. Zhang, Y. P. Wu, H. Q. Wu, R. Holze, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **8** (9), **2005**, A456–A458.
- [193] R. M. Gnanamuthu, C. W. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **130**, **2011**, 831–834.
- [194] F. Kong, R. Kostecki, G. Nadeau, X. Song, K. Zaghib, K. Kinoshita, F. McLarnon, *J. Power Sources*, 97-98, **2001**, 58–66.
- [195] T. K. Kim, W. Chen, C. Chen, C. Wang, *MRS Proc.*, **1333**, **2011**.
- [196] Y.-B. He, M. Liu, Z.-D. Huang, B. Zhang, Y. Yu, B. Li, F. Kang, J.-K. Kim, *J. Power Sources*, **239**, **2013**, 269–276.
- [197] T. K. Kim, X. Li, C. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **264**, **2013**, 419–423.
- [198] G.-N. Zhu, H.-J. Liu, J.-H. Zhuang, C.-X. Wang, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, *Energy Environ. Sci.*, **4**, **2011**, 4016–4022.
- [199] X. L. Yao, S. Xie, H. Q. Nian, C. H. Chen, *J. Alloy. Compd.*, **465**, **2008**, 375–379.
- [200] J.-H. Park, S. Lee, S.-S. Kim, J.-H. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33** (12), **2012**, 4059–4062.

-
- [201] A. Y. Shenouda, K. Murali, *J. Power Sources*, 176 (1), **2008**, 332–339.
- [202] Z. Wan, R. Cai, S. Jiang, Z. Shao, *J. Mater. Chem.*, 22 (34), **2012**, 17773.
- [203] D. Wu, Y. Cheng, *Ionics*, 19 (3), **2013**, 395–399.
- [204] A. Zhang, Z. Zheng, F. Cheng, Z. Tao, J. Chen, *Sci. China Chem.*, 54 (6), **2011**, 936–940.
- [205] C. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, D. Wang, D. He, Y. Xia, *J. Power Sources*, 236, **2013**, 118–125.
- [206] J.-Y. Lin, C.-C. Hsu, H.-P. Ho, S.-h. Wu, *Electrochim. Acta*, 87, **2013**, 126–132.
- [207] C. Kim, N. S. Norberg, C. T. Alexander, R. Kostecki, J. Cabana, *Adv. Funct. Mater.*, 23 (9), **2013**, 1214–1222.
- [208] H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel, *J. Phys. Chem.*, 59 (1), **1955**, 34–39.
- [209] A. Kumar, R. Thomas, N. K. Karan, J. J. Saavedra-Arias, M. K. Singh, S. B. Majumder, M. S. Tomar, R. S. Katiyar, *Journal of Nanotechnology*, 2009 (4), **2009**, 1–10.
- [210] S. F. Lux, A. Balducci, F. M. Schappacher, S. Passerini, M. Winter, *ECS Transactions*, 25 (36), **2010**, 265–270.
- [211] W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, *J. Power Sources*, 195 (9), **2010**, 2835–2843.
- [212] K. Zaghib, P. Charest, M. Dontigny, A. Guerfi, M. Lagacé, A. Mauger, M. Kopec, C. Julien, *J. Power Sources*, 195 (24), **2010**, 8280–8288.
- [213] M. Gaberscek, Dominko, R. Jamnik J., *Electrochem. Commun.*, 9 (12), **2007**, 2778–2783.
- [214] S. Ferrari, R. L. Lavall, D. Capsoni, E. Quartarone, A. Magistris, P. Mustarelli, P. Canton, *J. Phys. Chem. C*, 114 (29), **2010**, 12598–12603.
- [215] P. Tang, N. Holzwarth, *Phys. Rev. B*, 68 (16), **2003**.
- [216] K. Zaghib, M. Dontigny, P. Charest, J. Labrecque, A. Guerfi, M. Kopec, A. Mauger, F. Gendron, C. Julien, *J. Power Sources*, 185 (2), **2008**, 698–710.
- [217] D. Y. W. Yu, K. Donoue, T. Kadohata, T. Murata, S. Matsuta, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (7), **2008**, A526.
- [218] J. F. Martin, A. Yamada, G. Kobayashi, S.-i. Nishimura, R. Kanno, D. Guyomard, N. Dupré, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (1), **2008**, A12.
- [219] M. Cuisinier, J.-F. Martin, N. Dupré, A. Yamada, R. Kanno, D. Guyomard, *Electrochemistry Communications*, 12 (2), **2010**, 238–241.
- [220] D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, D. Kovacheva, *J. Power Sources*, 165 (2), **2007**, 491–499.
- [221] L. Liao, X. Cheng, Y. Ma, P. Zuo, W. Fang, G. Yin, Y. Gao, *Electrochim. Acta*, 87, **2013**, 466–472.

- [222] Z. Zhang, T. Zeng, C. Qu, H. Lu, M. Jia, Y. Lai, J. Li, *Electrochim. Acta*, **80**, **2012**, 440–444.
- [223] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, *J. Power Sources*, **196** (22), **2011**, 9743–9750.
- [224] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, *J. Phys. Chem. B*, **110** (21), **2006**, 10228–10230.
- [225] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources*, **162** (1), **2006**, 658–662.
- [226] R.-S. Kühnel, S. Obeidi, M. Lübke, A. Lex-Balducci, A. Balducci, *J. Appl. Electrochem.*, **43** (7), **2013**, 697–704.
- [227] S. F. Lux, M. Schmuck, S. Jeong, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, *Int. J. Energy Res.*, **34** (2), **2010**, 97–106.
- [228] M. Wang, Z. Shan, J. Tian, K. Yang, X. Liu, H. Liu, K. Zhu, *Electrochim. Acta*, **95**, **2013**, 301–307.
- [229] R.-S. Kühnel, N. Böckenfeld, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, *Electrochim. Acta*, **56** (11), **2011**, 4092–4099.
- [230] I. Quinzeni, S. Ferrari, E. Quartarone, C. Tomasi, M. Fagnoni, P. Mustarelli, *J. Power Sources*, **237**, **2013**, 204–209.

8. Abkürzungsverzeichnis

AE	Arbeitselektrode
AG	Arbeitsgruppe
Al CB	kohlenstoffbeschichtete Aluminiumfolie, die Kohlenstoffquelle ist Ruß (CB)
Al GnP	kohlenstoffbeschichtete Aluminiumfolie, das Leitfähigkeitsadditiv sind Graphen-Nanoplättchen (GnP)
AK	Arbeitskreis
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
CB	Ruß
CNT	carbon nanotubes (Kohlenstoffnanoröhren)
Cu CB	kohlenstoffbeschichtete Kupferfolie, die Kohlenstoffquelle ist Ruß (CB)
CV	Zyklovoltammogramm
DEC	Diethylcarbonat
DMC	Dimethylcarbonat
EC	Ethylencarbonat
EMC	Ethylmethylcarbonat
GE	Gegenelektrode
GnP	Graphen Nanoplättchen
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (höchste, besetzte Orbital eines Moleküls)
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Optische Emissions-spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
IL	Ionische Flüssigkeit
ILs	Ionische Flüssigkeiten
ILE	Elektrolyt auf Basis der ionischen Flüssigkeit (0,5 M Li TFSI // <i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methylmorpholinium TFSI)
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (internationale Union für reine und angewandte Chemie)
KE	klassischer Elektrolyt (1 M LiPF ₆ // EC / DMC)

LFP	Lithiumeisenphosphat LiFePO_4
LTO	Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (niedrigste, unbesetzte Orbital eines Moleküls)
m.-%	Masseprozent
Na-CMC	Natrium-Carboxymethylcellulose
NCA	Lithiumnickelcobaltaluminiumoxid $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$
NMC	Lithiumnickelmangancobaltoxid $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
PAA	Polyacrylsäure
PC	Propylencarbonat
ppm	parts per million
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTIL	room temperature ionic liquids (bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand vorliegende, ionische Flüssigkeiten)
SEI	Solide Electrolyte Interface (Passivschicht an der Oberfläche von elektrochemisch aktiven Materialien, die eine weitere Elektrolytdekomposition verhindert)
SHE	Standard Hydrogen Electrode (Standardwasserstoffelektrode)
TFSI	Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imid
WSB	Water soluble binder (wasserlöslicher Binder)
XRD	Röntgenbeugung
ZBT	Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH
ZHO	Zentrum für Halbleitertechnik und Optoelektronik

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Vergleich des globalen CO ₂ -Ausstoßes mit dem von Deutschland zwischen 1792 und 2010.....	1
Abbildung 1-2:	Fluktuation der verfügbaren Leistung eines Windkraftwerkes.....	2
Abbildung 1-3:	Ragone-Auftragung verschiedener Energiespeicher und -wandler	3
Abbildung 1-4:	Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Batterie	4
Abbildung 1-5:	Typische Entladekurve einer Lithium-Ionen-Batterie mit den auftretenden Überspannungen.....	11
Abbildung 1-6:	Dendritenwachstum auf einer Lithiumfolie.....	14
Abbildung 1-7:	Darstellung der Schichtstruktur von Graphit.....	15
Abbildung 1-8:	Schematische Darstellung des Energiediagramms einer Lithium-Ionen-Batterie bei der Leerlaufspannung $\Delta\epsilon_0$	16
Abbildung 1-9:	Schematische Darstellung der SEI	16
Abbildung 1-10:	Vereinfachte Darstellung der Zugänglichkeit der Li ⁺ -Leitung in Kathodenmaterialien.....	21
Abbildung 1-11:	Darstellung des Reaktionsmechanismus von LiFePO ₄ / FePO ₄	24
Abbildung 1-12:	Schematische Darstellung der Elektrodenstruktur	29
Abbildung 1-13:	Molekülstruktur von Binderpolymeren für Lithium-Ionen-Batterien	31
Abbildung 1-14:	Schematische Darstellung der Wechselwirkung verschiedener Binder mit dem Aktivmaterial LiFePO ₄	32
Abbildung 1-15:	Einflusses der Verdichtung auf die Elektrodenstruktur	34
Abbildung 1-16:	Lösungsmittel für klassische Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien	36
Abbildung 1-17:	Struktur von Kationen und Anionen von ILs	38
Abbildung 2-1:	Schematische Darstellung der Motivation von der Arbeit.....	40
Abbildung 3-1:	Schematische Darstellung von der Herstellung der Kohlenstoffbeschichtung für die Stromabnehmer.....	45
Abbildung 3-2:	Schematische Darstellung der Elektrodenpräparation.....	47
Abbildung 3-3:	Einfluss der Verdichtungsparameter auf die Entladekapazität einer Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ -Elektrode	48

Abbildung 3-4:	Schematischer Aufbau der verwendeten T-Zelle	51
Abbildung 3-5:	Wechselwirkungen beim Auftreten eines Elektronenstrahls auf eine Probe	52
Abbildung 3-6:	Prinzipielle Funktionsweise eines konfokalen Punktsensors	53
Abbildung 3-7:	Messprinzip des hängenden Tropfens.....	55
Abbildung 3-8:	Darstellung der Grenzflächen zwischen einem liegenden Tropfen, einem Festkörpersubstrat und der Gasphase.....	56
Abbildung 3-9:	Potential-Zeit Verlauf eines CVs von einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode.....	57
Abbildung 3-10:	Lade- und Entladekurve von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bei 1 C	59
Abbildung 3-11:	Durch ein Plasma induzierte Elektronenanregung mit anschließender Emission	63
Abbildung 4-1:	REM-Aufnahmen von Haftvermittlern auf Aluminiumfolie.....	65
Abbildung 4-2:	3-D-Darstellung der Oberflächentopologie von unbehandeltem Aluminium und Al GnP	66
Abbildung 4-3:	IR-Spektren von Aluminiumfolien, die in unterschiedlichen Medien behandelt wurden	72
Abbildung 4-4:	Zyklovoltammogramme (CVs) von unterschiedlichen Stromabnehmern	76
Abbildung 4-5:	Schematische Darstellung der per Integration ermittelten, ausgetauschten Ladung	79
Abbildung 4-6:	REM-Aufnahmen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden unter Verwendung von Al CB sowie Al GnP als Stromabnehmer.....	80
Abbildung 4-7:	CVs von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers.....	81
Abbildung 4-8:	Entladekapazität von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des gewählten Stromabnehmers.....	86
Abbildung 4-9:	Auf die Gesamtelektrodenmasse bezogene Energiedichte von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder bei einer 1 C-Rate in Abhängigkeit des Stromabnehmers.....	88
Abbildung 4-10:	REM-Aufnahmen einer (A) unverdichteten und einer (B) mit 4 kbar gepressten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode mit PVDF als Binder, (C) Porenradienverteilung von PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit der Verdichtung.....	88

Abbildung 4-11:	CVs von unverdichteten sowie mit 1 kbar gepressten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder	89
Abbildung 4-12:	(A) Entladekapazität sowie (B) Polarisation von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder und Aluminium als Stromabnehmer als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Pressdruckes	91
Abbildung 4-13:	Entladekapazität bei (A) 1 C sowie bei (B) 16 C von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PVDF als Binder in Abhängigkeit der Verdichtung und der Vorbehandlung von Aluminium	92
Abbildung 4-14:	Energiedichte bei 1 C in Abhängigkeit der Verdichtung von PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Aluminium bzw. Al GnP als Stromabnehmer	93
Abbildung 4-15:	Lade- sowie Entladekurven bei 1 C von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit Na-CMC als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers	94
Abbildung 4-16:	(A) Entladekapazität als Funktion der C-Rate sowie (B) Energiedichte bei 1 C von unverdichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Na-CMC als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers	95
Abbildung 4-17:	REM-Aufnahmen von einer (A) unverdichteten und (B) gepressten (4 kbar) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode mit Na-CMC als Binder	96
Abbildung 4-18:	Entladekapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit Na-CMC als Binder bei 16 C in Abhängigkeit der Verdichtung unter der Verwendung von unterschiedlichen Stromabnehmern	98
Abbildung 4-19:	(A) Entladekapazität sowie (B) Polarisation als Funktion der C-Rate von PAA- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit des Stromabnehmers	99
Abbildung 4-20:	REM-Aufnahmen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit PAA als Binder unter Verwendung von (A) Wasser-Ethanol sowie (B) Wasser als Lösungsmittel für die Binderlösung, (C) CVs von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit PAA als Binder sowie Aluminium als Stromabnehmer in Abhängigkeit des Lösungsmittels	101
Abbildung 4-21:	(A) Entladekapazität sowie (B) Polarisation als Funktion der C-Rate von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit PAA als Binder in Abhängigkeit des Lösungsmittels der Binderlösung	103
Abbildung 4-22:	REM-Aufnahmen von (A) einer unverdichteten und (B) mit einem Druck von 4 kbar gepressten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode mit PAA als Binder	103

Abbildung 4-23:	Entladekapazitäten bei 1 C sowie bei 16 C in Abhängigkeit von der Elektrodenkonfiguration von PAA-basierten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden	104
Abbildung 4-24:	Darstellung der Entladekapazität von nicht angepassten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden in Abhängigkeit des Bindersystems als Funktion der C-Rate	105
Abbildung 4-25:	(A) Kapazitätsveränderung durch Verbessern des elektrischen Kontaktes zwischen Stromabnehmer und Aktivmasse, (B) Kapazitätsveränderung durch das Verdichten von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden in Abhängigkeit des Binders.....	106
Abbildung 4-26:	REM-Aufnahmen von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden mit (A) PVDF als Binder mit einer Verdichtung von 4 kbar, (B) Na-CMC als Binder (unverdichtet) sowie (C) PAA / Wasser als Bindersystem (unverdichtet)	107
Abbildung 4-27:	REM-Aufnahmen von LiFePO_4 -Elektroden (P1) mit PVDF als Binder und mit (A) Al CB sowie (B) Al GnP als Stromabnehmer	110
Abbildung 4-28:	CVs von unverdichteten Elektroden mit LiFePO_4 (P2) als Aktivmaterial sowie PVDF als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers.....	111
Abbildung 4-29:	(A) Entladekapazität sowie (B) Polarisierung von LiFePO_4 -Elektroden (P2) mit PVDF als Binder als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Stromabnehmers	112
Abbildung 4-30:	REM-Aufnahmen von (A) einer unverdichteten, (B) um 10 % kalandrierte und (C) um 30 % kalandrierte LiFePO_4 -Elektroden mit PVDF als Binder.....	113
Abbildung 4-31:	Entladekapazität von LiFePO_4 -Kathoden (P2) mit PVDF als Binder in Abhängigkeit der Verdichtung unter Verwendung von (A) Aluminium sowie (B) Al GnP als Stromabnehmer	114
Abbildung 4-32:	CVs des ersten sowie des zweiten Zyklus von unverdichteten LiFePO_4 -Elektroden (P2) mit PAA als Binder in Abhängigkeit des Stromabnehmers.....	115
Abbildung 4-33:	Entladekapazität von LiFePO_4 -Kathoden (P2) mit PAA als Binder als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Stromabnehmers.....	117
Abbildung 4-34:	CVs des ersten sowie zweiten Zyklus von unverdichteten LiFePO_4 -Elektroden (P2) mit PAA als Binder unter Variation des Ethanolanteils	117
Abbildung 4-35:	Entladekapazität von LiFePO_4 -Kathoden (P2) mit PAA als Binder als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Lösungsmittels der Binderlösung und der Verdichtung	119

Abbildung 4-36: REM-Aufnahmen von Na-CMC-LiFePO ₄ -Elektroden mit (A) Wasser und (B) Wasser-Ethanol (1:1, <i>m, m</i>) als Lösungsmittel für die Binderlösung, (C) Auftragung des Porenvolumens gegen den Porendurchmesser der entsprechenden Na-CMC-LiFePO ₄ -Elektroden.....	120
Abbildung 4-37: REM-Aufnahmen von (A) einer unverdichteten sowie (B) einer um 30 % kalandrierten Na-CMC-LiFePO ₄ -Elektrode mit Wasser als Lösungsmittel, (C) Auftragung des Porenvolumens gegen den Porendurchmesser in Abhängigkeit der Verdichtung.....	121
Abbildung 4-38: Entladekapazität von LiFePO ₄ -Kathoden (P2) mit Na-CMC als Binder als Funktion der C-Rate unter (A) Verwendung von Wasser sowie (B) eines Wasser-Ethanol-Gemisches (1:1, <i>m, m</i>) für die Binderlösung in Abhängigkeit der Verdichtung.....	122
Abbildung 4-39: REM Aufnahmen von unverdichteten LiFePO ₄ -Elektroden (P2) mit (A) PVDF / NMP, (B) mit Na-CMC / H ₂ O, (C) PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m, m</i>)	123
Abbildung 4-40: Entladekapazität als Funktion der C-Rate von LiFePO ₄ -Kathoden (P2) in Abhängigkeit des Bindersystems von (A) nicht angepassten sowie (B) verbesserten Elektrodenkonfigurationen.....	124
Abbildung 4-41: Kapazitätsänderung durch Anpassen der Elektrodenkonfigurationen in Abhängigkeit des jeweiligen Bindersystems	125
Abbildung 4-42: REM-Aufnahmen von LiFePO ₄ -Kathoden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße	126
Abbildung 4-43: (A) Entladekapazität über 75 Zyklen bei 1 C sowie (B) Kapazität als Funktion der C-Rate von LiFePO ₄ -Kathoden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße	128
Abbildung 4-44: (A) Polarisation bei einer 1 C in Abhängigkeit der Partikelgröße, (B) Energiedichte der LiFePO ₄ -Elektrode (P2) bei 1 C	129
Abbildung 4-45: (A) Polarisation bei 1 C von LiFePO ₄ -Kathoden (P2, Bindersystem: PAA / H ₂ O-Ethanol (4:1, <i>m, m</i>) in Abhängigkeit der Trocknung des Aktivmaterials, (B) vergrößerter Ausschnitt des Reduktionsbereiches aus dem CV aus der Abbildung 4-34 von LiFePO ₄	131
Abbildung 4-46: Polarisation sowie Kapazität als Funktion der C-Rate von LiFePO ₄ P2 in Abhängigkeit der Trocknung, des Ladeschlusspotentials und des Bindersystems	132

Abbildung 4-47:	(A) Strukturformel von <i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methyldmorpholinium TFSI (B) elektrochemischen Stabilität von 0,5 M Li TFSI / <i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methyldmorpholinium TFSI	134
Abbildung 4-48:	Lade- sowie Entladekurven bei C/20 einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode (Bindersystem: PAA / H_2O - Ethanol, 4:1, <i>m, m</i>) in Abhängigkeit des Elektrolyten	138
Abbildung 4-49:	Entladekapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Verbindung mit ILE als Elektrolyt in (A) Abhängigkeit des Bindersystems sowie (B) der Aktivmassenbeladung	139
Abbildung 4-50:	(A) Kapazitätsverlauf bei C/20, (B) Entladekapazität als Funktion der C-Rate von einer $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektrode in Abhängigkeit des Elektrolyten.....	141
Abbildung 4-51:	(A) Kapazitätsverlauf bei C/20, (B) Entladekapazität als Funktion der C-Rate von LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße, Elektrolyt: 0,5 M Li TFSI <i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methyldmorpholinium TFSI	142
Abbildung 4-52:	(A) Entladekapazität von LiFePO_4 P1 sowie (B) Entladekapazität von LiFePO_4 P2 als Funktion der C-Rate in Abhängigkeit des Elektrolyten	143
Abbildung 4-53:	Verlauf der Polarisierung bei 1 C von LiFePO_4 -Elektroden (P2) in Abhängigkeit des Elektrolyten	144

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1:	Materialien für die Vorbehandlung der Stromabnehmer	43
Tabelle 3-2:	Chemikalien für die Aktivmassen (m.-% = Masseprozent).....	44
Tabelle 3-3:	Zusammensetzung der Haftvermittler sowie Zusammenfassung der Herstellungspa- rameter	46
Tabelle 3-4:	Zusammensetzung der hergestellten Elektroden	49
Tabelle 3-5:	Chemikalien für den Zellbau	50
Tabelle 3-6:	Potentialgrenzen für zykovoltammetrische Messungen der untersuchten Materialien	58
Tabelle 3-7:	Standardprüfplan für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden	60
Tabelle 3-8:	Standardprüfplan für LiFePO_4 -Elektroden	60
Tabelle 3-9:	Lösungen für die Auslagerung von Aluminium.....	62
Tabelle 4-1:	Verhältnis zwischen gestreckter und geometrischer Oberfläche der untersuchten Stromabnehmer.....	67
Tabelle 4-2:	Gemessene Oberflächenspannung der Binderlösungen.....	67
Tabelle 4-3:	Kontaktwinkel und Benetzungsspannung zwischen den Stromabnehmern und den Binderlösungen.....	69
Tabelle 4-4:	Per ICP-OES ermittelter Aluminiumgehalt in verschiedenen Lösungen nach der Be- handlung von Aluminium in den entsprechenden Medien	70
Tabelle 4-5:	Darstellung von charakteristischen IR-Banden an der Aluminiumoberfläche in Ab- hängigkeit des Mediums.....	73
Tabelle 4-6:	Per Integration ermittelte Ladungen aus dem CV der Abbildung 4-4	78
Tabelle 4-7:	Auf die elektrochemische Aktivität zwischen Ruß und Li^+ bezogene Kapazität der mit Ruß beschichteten Stromabnehmer	79
Tabelle 4-8:	Ermittelte Potentiale für den Oxidations- sowie den Reduktionsvorgang mit Angabe der Polarisation aus dem CV aus Abbildung 4-7	84
Tabelle 4-9:	Per Integration ermittelte Ladung von unverdichteten PVDF- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit des Stromabnehmers	85

Tabelle 4-10: Entladekapazität sowie Polarisierung bei 1 C in Abhängigkeit der Verdichtung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden mit Na-CMC als Binder unter der Verwendung von unterschiedlichen Stromabnehmern.....	97
Tabelle 4-11: Kapazität der Oxidation bzw. der Reduktion mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad sowie Angabe der Polarisierung aus dem CV der Abbildung 4-20(C)	101
Tabelle 4-12: Angepasste Elektrodenkonfiguration für die $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Elektroden in Abhängigkeit des Bindersystems	107
Tabelle 4-13: Kapazität von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anoden bei 1 C bzw. bei 16 C in Abhängigkeit der Elektrodenkonfiguration.....	108
Tabelle 4-14: Kapazität der Oxidation bzw. der Reduktion mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad mit Angabe der Polarisierung aus dem CV der Abbildung 4-28.....	111
Tabelle 4-15: Kapazität der Oxidation bzw. der Reduktion mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad mit Angabe der Polarisierung, ermittelt aus den CVs der Abbildung 4-32)	116
Tabelle 4-16: Kapazität der Oxidation bzw. der Reduktion mit resultierendem Coulomb-Wirkungsgrad mit Angabe der Polarisierung aus dem CV der Abbildung 4-34.....	118
Tabelle 4-17: Entladekapazität bei 1 C sowie bei 16 C von Na-CMC- LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit des gewählten Lösungsmittels der Binderlösung.....	121
Tabelle 4-18: Kapazitätsvergleich bei 1 C sowie bei 16 C der kalandrierten Na-CMC- LiFePO_4 -Elektroden in Abhängigkeit des Lösungsmittels der Binderlösung.....	123
Tabelle 4-19: Der Wassergehalt (Extraktionstemperatur: 150 °C) von LiFePO_4 P1 sowie LiFePO_4 P2 in Abhängigkeit der Trocknung.....	130
Tabelle 4-20: Physikochemische Eigenschaften von <i>N</i> -Methoxyethyl- <i>N</i> -methylmorpholinium TFSI im Vergleich zu dem gewählten Standardelektrolyten 1 M LiPF_6 // EC / DMC	135
Tabelle 4-21: Kontaktwinkel zwischen unterschiedlichen Elektrolyten und dem Separator bzw. verschiedener Elektroden.....	136

11. Veröffentlichungen und wissenschaftliche Beiträge

11.1 Veröffentlichungen

N. A. Hamid, S. Wennig, S. Hardt, A. Heinzl, C. Schulz, H. Wiggers, „High-capacity cathodes for lithium-ion batteries from nanostructured LiFePO_4 synthesized by highly-flexible and scalable flame spray pyrolysis“, *J. Power Sources*, **216** (2012), 76-83.

N. A. Hamid, S. Wennig, A. Heinzl, C. Schulz, H. Wiggers, “Influence of carbon content, particle size and partial manganese substitution on the electrochemical performance of $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ /carbon composites”, *Ionics*, am 24.1. 2015 online publiziert (DOI: [10.1007/s11581-015-1366-6](https://doi.org/10.1007/s11581-015-1366-6)).

S. Wennig, G. M. Prinz, U. Langklotz, A. Schmidt, B. Oberschachtsiek, A. Lorke, A. Heinzl, “Effect of different pre-treated current collectors and binders on the performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based electrodes for lithium-ion batteries”, *J. Appl. Electrochem.*, geplant.

11.2 Vorträge

S. Wennig¹, A. Schmidt, G. Topalov, B. Oberschachtsiek, A. Heinzl, “Influence of adhesion promoters containing different carbons on the performance of lithium ion batteries”, *Batteries 2011*, Cannes.

N. A. Hamid, S. Wennig¹, H. Wiggers, B. Oberschachtsiek, A. Heinzl, C. Schulz, „Electrochemistry of nanosized LiFePO_4 /C composite materials“, *Achema 2012*, Frankfurt/Main.

S. Wennig, G. Topalov¹, B. Oberschachtsiek, A. Heinzl, “Influence of binder systems on the performance of electrodes for lithium-ion batteries”, *Electrochemical days 2012*, Sofia.

S. Wennig¹, G. Topalov, B. Oberschachtsiek, A. Heinzl, “Influence of electrochemically inactive materials on the performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based electrodes, *Batteries 2013*, Nizza.

11.3 Poster

S. Wennig, A. Schmidt, B. Oberschachtsiek, A. Heinzl, “Influence of the electrode microstructure on the performance of lithium titanate based anodes for lithium ion batteries“, *Kraftwerk Batterie 2011*, Aachen.

¹ Referent

S. Wennig, U. Langklotz, G. M. Prinz, A. Schmidt, B. Oberschachtsiek, A. Lorke, A. Heinzel, „Impact of the pre-treatment of current collectors and binders on the performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes”, Kompetenznetzwerk Lithium-Ionen-Batterien, **2015**, Berlin.

11.4 Sonstige wissenschaftliche Beiträge

A. Heinzel, J. Roes, K. Holve, S. Wennig, „Die Hochleistungsbatterie“, *Unikate*, **39** (2011), 20-29.

S. Wennig, A. Heinzel, „Elektroden und Zellentwicklung für Lithium-Ionen-Batterien“, *Unikate*, **43** (2013), 93-99.

12. Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus datenschutzrechtlichen Gründen nicht enthalten.